Cornel Bodea

Tratat de biochimie vegetală

Partea I fitochimie

VOL. II

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Tratat de biochimie vegetală

Partea I. Fitochimie

vol. II

de

Cornel Bodea

ÎN COLABORARE CU:

Valer Fărcăşan Elena Nicoară Horia Sluşanschi

GALERIILE ANTICARIAT
DUMITRU I. GRUMĂZESCU

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
1965

TABLA DE MATERII

COMPONENŢI ORGANICI SECUNDARI

Pag.

- Cap. XII. **Polioli aciclici şi ciclici** . . . 757
  - Polioli aciclici . . . 757
    - Proprietăţi fizice şi chimice generale . . . 757
    - Polioli aciclici întîlniţi în regnul vegetal . . . 759
      - Tritoli (trioli) . . . 759
      - Tetritoli (tetroli, tetrite) . . . 760
      - Pentitoli (pentoli, pentite) . . . 761
      - Hexitoli (hexoli, hexite) . . . 762
      - Heptitoli (heptite) . . . 765
      - Octitoli (octoli) . . . 766
        - Principii de izolare, identificare şi dozare . . . 767
        - Rol fiziologic . . . 767
        - Utilizări practice . . . 767
  - Polioli ciclici. Ciclitoli şi derivaţi . . . 767
      - Proprietăţi fizice şi chimice generale . . . 768
      - Ciclitoli întîlniţi în regnul vegetal . . . 772
    - Tetraciclitoli . . . 772
    - Pentaciclitoli . . . 774
    - Hexaciclitoli şi derivaţi . . . 775
      - Principii de izolare, identificare şi dozare . . . 783
      - Rol fiziologic . . . 783
- Cap. XIII. **Glicozizi** . . . 785
    - Clasificare . . . 786
      - Sinteza glicozizilor . . . 786
    - Proprietăţi fizice şi chimice generale . . . 788
  - Glicozizi ai alcoolilor şi fenolilor . . . 789
  - Glicozizi ai chinonelor . . . 810
    - Glicozizi cu aglicon benzochinonic şi naftochinonic . . . 811
    - Antraglicozizi . . . 812
      - Principii de izolare, identificare şi dozare . . . 813
  - Glicozizi cu azot . . . 816
  - Glicozizi cu sulf (glicozizi ai senevolilor, tioglicozizi) . . . 824
      - Principii de extragere, identificare şi dozare . . . 827
  - Xantone şi glicozizi xantonici . . . 840

Pag.

- Glicozizi xantonici . . . 841
  - Principii de izolare și identificare a xantonelor . . . 849
- Glicozizi ai cumarinelor și ai altor compuși heterociclici oxigenați . . . 849
  - Glicozizi ai cumarinelor și ai altor lactone . . . 849
  - Glicozizi cumaronici . . . 857
  - Glicozizi dihidropiranici . . . 858
- Glicozizi ai lignanilor . . . 862
- Flavonoide și glicozizi flavonoidici . . . 863
  - Flavani . . . 871
  - Antocianidine și antociani . . . 871
    - Cetoflavene (chinonflavene) . . . 885
    - Proantocianidine și proantociani (leuco-antocianidine și leuco-antociani) . . . 885
    - Antociani cu azot . . . 888
  - Flavone și glicozizi flavonici . . . 889
    - Bisflavonoide . . . 974
  - Flavanone, chalcone, aurone și glicozizii lor . . . 976
    - Rol fiziologic și întrebuințări practice . . . 979
    - Principii de izolare, determinare și dozare . . . 1012
- Glicozizi steroidici . . . 1013
  - Glicozizi sterolici (fitosteroline) . . . 1014
  - Glicozizi cardiotonici . . . 1016
    - Principii de extragere, identificare și dozare . . . 1024
    - Utilizări practice . . . 1025
  - Saponine . . . 1025
    - Saponine steroidice . . . 1086
    - Sapogenine steroidice . . . 1086
    - Saponine triterpenoidice și alți glicozizi terpenoidici . . . 1124
    - Principii de extragere, identificare și dozare a saponinelor . . . 1155
    - Întrebuințări practice . . . 1156
  - Glicozizi digitanolici (glicozizi steroidici C_{21}) . . . 1157
  - Glicoalcaloizi . . . 1164
    - Glicoalcaloizi din *Solanum* . . . 1164
    - Glicoalcaloizi din *Veratrum* . . . 1169
    - Principii de izolare, identificare și dozare . . . 1173

Cap. XIV. **Taninuri** . . . 1174

- Constituție chimică generală . . . 1174
- Clasificare . . . 1175
- Proprietăți fizice generale . . . 1175
- Proprietăți chimice generale . . . 1176

- Taninuri hidrolizabile . . . 1177
    - Componenți ai taninurilor hidrolizabile . . . 1177
  - Diferite taninuri hidrolizabile . . . 1182
    - Galotaninuri . . . 1182
    - Elagotaninuri . . . 1187
- Taninuri condensate sau catechin taninuri . . . 1188
    - Componenți ai taninurilor condensate . . . 1188
  - Diferite taninuri condensate (taninuri catechinice) . . . 1192
  - Răspîndire în natură și principii de determinare . . . 1193
  - Rol fiziologic . . . 1195
  - Utilizări practice . . . 1196

Cap. XV. **Depside și depsidone** . . . 1197

- Depside . . . 1198
  - Proprietăți fizice și chimice . . . 1198
  - Depside din licheni . . . 1199
- Depsidone . . . 1210

Pag.

  Proprietăţi fizice şi chimice 1210
Depsidone de licheni şi Aspergillus 1211
  Principii de identificare, izolare şi dozare 1211
  Importanţă fiziologică 1211
  Utilizări practice 1211

Cap. XVI. Chinone vegetale 1217

  Benzochinone 1219
  Naftochinone 1219
Antrachinone 1221
  Diantrachinone 1223
Fenantrachinone 1223
Tetracenchinone 1224
Chinone policiclice superioare 1224
Fenoxazone 1224
  Rol fiziologic 1225
  Principii de izolare, identificare şi dozare 1225
  Întrebuinţări practice 1225

Cap. XVII. Uleiuri eterice şi răşini 1286

Uleiuri eterice 1286
Răşini, balsamuri şi copali 1288
Componenţii uleiurilor eterice şi răşinilor 1290
  Hidrocarburi alifatice şi aromatice 1290
  Alcooli 1328
  Fenoli şi eteri fenolici 1328
  Stilbeni 1329
  Aldehide şi cetone 1329
  Acizi şi esteri 1373
  Terpenoide. Terpeni şi derivaţi oxigenaţi 1440
  Monoterpenoide 1441
  Sesquiterpenoide 1469
  Diterpenoide 1630
  Triterpenoide 1692
  Terpenoide superioare 1699
Tropolone 1786
Substanţe heterociclice cu oxigen ca heteroatom 1798
  Lignani 1907
  Substanţe organice azotate 1940
  Substanţe organice cu sulf 1941
Diferite uleiuri eterice şi răşini 1952
  Principii de izolare şi determinare a uleiurilor eterice, răşinilor
    şi componenţilor lor 1952
  Răspîndirea uleiurilor eterice şi răşinilor 1953
  Utilizări practice 1953
  Rol fiziologic 1965

Index alfabetic de substanţe 1967

COMPONENŢI ORGANICI SECUNDARI

Un aspect caracteristic al compoziţiei chimice a organismelor vegetale este numărul deosebit de mare al substanţelor organice care constituie produşi intermediari ai metabolismului sau formează reziduuri ale metabolismului vegetal. Aceşti produşi au fost cuprinşi sub denumirea de componenţi organici secundari.

Clasificarea componenţilor secundari s-a făcut în primul rînd pe baza structurii lor chimice. Numai în unele cazuri, cum sînt substanţele antibiotice din plantele superioare şi insecticidele vegetale, s-a ivit necesitatea grupării unor produşi cu structură chimică variată pe baza acţiunii lor biologice.

Capitolul XII

POLIOLI ACICLICI ŞI CICLICI

Prin polioli naturali se înţeleg derivaţi hidroxilaţi, de natură alcoolică, cu mai mult de două grupări hidroxilice în moleculă. În regnul vegetal se întîlnesc frecvent polioli aciclici şi ciclici.

POLIOLI ACICLICI

În plante se găsesc liberi şi sub formă de derivaţi o serie de polioli aciclici, dintre care unii cu largă răspîndire.

După numărul grupărilor hidroxilice din molecule, poliolii aciclici naturali se clasifică în tritoli (trioli), tetritoli (tetroli), pentitoli (pentoli), hexitoli (hexoli), heptitoli (heptoli) şi octitoli (octoli), conţinînd respectiv 3, 4, 5, 6, 7 şi 8 grupări hidroxilice, toate în poziţiile α.

Poliolii aciclici sînt genetic înrudiţi cu monoglucidele, din care se obţin prin reducere.

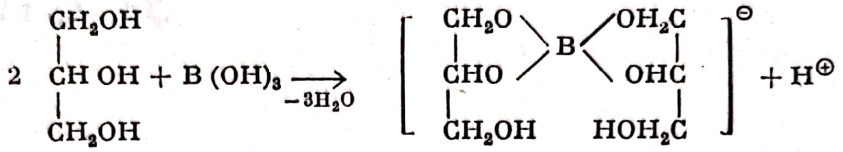
PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE GENERALE

Cu excepţia triolului glicerolul (glicerina), ceilalţi polioli aciclici, începînd cu tetritolii, sînt substanţe bine cristalizate, uşor solubile în apă rece sau caldă, greu solubile în alcool şi eter.

Acumularea grupărilor hidroxilice în moleculă duce la apariţia gustului dulce din ce în ce mai pronunţat.

Începînd cu tetritolii, poliolii conţin atomi de carbon asimetrici şi se prezintă în general sub forme stereoizomere descrise la monoglucide (vol. I, p 18).

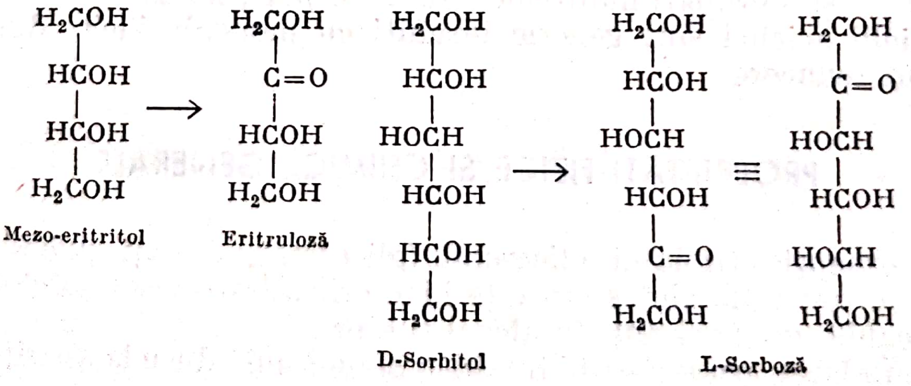
Poliolii optic activi cauzează numai o slabă deviere a luminii polarizate. În prezenţă de acid boric sau de borax se formează însă combinaţii complexe ciclice, de natură esterică, care prezintă o activitate optică mult mai ridicată și de multe ori de sens contrar (E. Fischer, 1890). Combinațiile cu acidul boric au caracterul unor acizi, datorită disocierii lor electrolitice în soluție apoasă cu formarea unui anion complex și a unui proton, de exemplu în cazul glicerolului, conform reacției



Poliolii se pot obține prin reducerea monoglucidelor corespunzătoare cu amalgam de sodiu, nichel Raney sau prin reducere catalitică și electrolitică. Invers, prin oxidare blîndă, poliolii sînt transformați în monoglucide.

Dacă hexitolii sînt supuși iradierii în soluție apoasă în prezența oxigenului, are loc un atac preferențial al grupărilor alcoolice primare. În aceste condiții D-sorbitolul este transformat în faza inițială în D-glucoză și L-guloză și apoi, într-un proces secundar, în D-arabinoză și L-xiloză. Produsul inițial de transformare prin iradiere a D-manitolului este D-manoza (G. O. Phillips și colab., 1954, 1958, 1961, 1963).

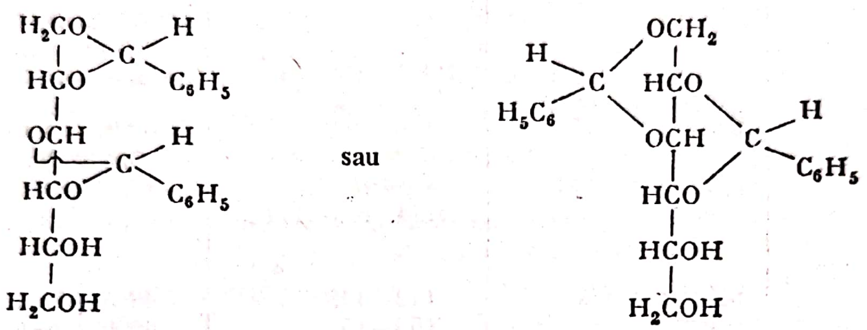
Unii polioli pot fi oxidați și de către bacterii, cum sînt *Bacterium xylinum* (*bacterium sorbozei*) și *Acetobacter suboxydans*. Aceste bacterii oxidează numai acei polioli în care gruparea hidroxilică secundară alăturată grupării hidroxilice oxidabile prezintă aceeași configurație ca și aceasta. Grupările hidroxilice oxidabile de către bacterii oxidante sînt grupările hidroxilice secundare aflate în vecinătatea unei grupări hidroxilice primare (G. Bertrand, 1898; R. M. Hann și colab., 1938). În consecință, bacteriile oxidante amintite oxidează de exemplu mezo-eritritolul în eritruloză și D-sorbitolul în L-sorboză (G. Bertrand, 1898, 1904), conform



Dulcitolul și iditolul care nu întrunesc condițiile arătate nu sînt oxidate de către bacteriile oxidante.

Poliolii aciclici manifestă un slab caracter reducător; ei reduc soluția amoniacală de $AgNO_3$, dar nu soluția Fehling. Cu hidroxizii metalelor grele (Cu, Pb) poliolii aciclici formează alcoxizi datorită caracterului slab acid al grupărilor hidroxilice, care crește cu numărul acestor grupări în moleculă. În soluție apoasă alcoxizii metalelor grele formează complecși intens colorați.

Grupările hidroxilice ale poliolilor dau, în general, reacțiile pe care le dau și grupările hidroxilice ale monoglucidelor (vol. I, p. 42). Caracteristici sînt îndeosebi produșii de condensare ai poliolilor cu aldehida benzoică în prezență de H_2SO_4 concentrat sau $ZnCl_2$ anhidru. Produșii obținuți, de natură acetalică, numiți benzalderivați, sînt frumos cristalizați, greu solubili în apă; ei servesc la caracterizarea și separarea poliolilor (J. Meunier, 1888; E. Fischer, 1894; H. O. L. Fischer și colab., 1927; Wolfe și colab., 1942). D-sorbitolul formează de exemplu un dibenzal-derivat de constituția



Dibenzal-D-sorbitol

Produșii de condensare analogi obținuți cu o-nitro-benzaldehidă suferă izomerizări și transformări fotochimice (I. Tănăsescu și colab., 1929—1938).

La caracterizarea poliolilor servesc de asemenea produșii de condensare cu acetona (vol. I, p. 49). De la hexitoli se cunosc mono-, di- și tri-izopropiliden-derivați.

Poliolii formează prin deshidratare eteri interni. Unii eteri interni, cum sînt stiracitolul și poligalitolul se găsesc în natură (v. p. 764 și 765).

Proprietățile fizice ale diferiților polioli aciclici întîlniți în regnul vegetal sînt date în tabela 1.

POLIOLI ACICLICI ÎNTÎLNIȚI ÎN REGNUL VEGETAL

TRITOLI (TRIOLI)

Propantriolul-1, 2, 3 numit glicerol (glicerină), se găsește în natură, în primul rînd sub formă de esteri (gliceride) și este din acest motiv tratat în capitolul asupra lipidelor (vol. I, p. 324). În alge glicerolul apare sub formă de glicozizi (v. p. 789) și cîteodată și liber, de exemplu în *Porphyra umbilicalis* (B. Lindberg, 1955) și în *Gigartina leptorhynchos* (B. Wickberg, 1956).

În cantitate foarte mică a fost semnalat glicerol liber și în unele organe de plante superioare, de ex. în măsline coapte (E. Morita, 1953), boabe de cacao (J. Cerbulis, 1956) etc., unde apare probabil în urma

Tabela 1

Proprietăţi fizice ale poliolilor aciclici şi anhidridelor, întîlniţi în natură (tetritoli pînă la octitoli)

Denumirea substanţei	Forma de cristalizare	p.t. °C	$[\alpha]_D^{20}$
Tetritoli			
Eritritol (mezo)	prisme tetragonale	120 –122	inactiv
D-Treitol	ace lungi	88	+ 4,3° (apă) ; – 11° (alcool)
Pentitoli			
Adonitol	prisme mari	102	inactiv
D-Arabitol	prisme mari	102–103	+7,8° (soluţie borax)
Hexitoli			
Dulcitol	bastonaşe monocline	188,5–189	inactiv
L-Iditol	prisme higroscopice	73–74	–3,5° (apă)
D-Manitol	prisme rombice	166–167	–0,19...–0,49° (apă) ; +28,3° (soluţii borax)
D-Sorbitol	ace fine cu H_2O de crist.	75 anhid. 110–111	–1,9° (apă) ; + 6,5° (soluţii borax)
Hexitol-anhidride			
Poligalitol	plăci sau ace	142–143	+43° (apă)
Stiracitol	prisme	155–157	–49,4° (apă)
Heptitoli			
D-Perseitol	ace fine	188	+4,9° (soluţie borax)
β-Sedo-heptitol		131–132	+46° (5 % molibdat de amoniu)
D-Volemitol	ace fine	151–153	+2,0...+2,5° (apă)
Octitoli			
D-Eritro-D-galacto-octitol		169–170	–11° (5 % molibdat de amoniu) + 66° (soluţie acidă de molibdat)

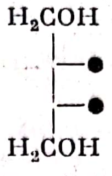
hidrolizei enzimatice a gliceridelor. În microorganismele *Lactobacillus arabinosus* se găseşte acid citidin-5′-fosforic (nucleotidă, vol. I, p. 504) esterificat cu glicerol.

TETRITOLI (TETROLI, TETRITE)

Tetritolul (α-tetritolul) conţine 2 atomi de carbon asimetrici identici şi există din această cauză sub formele optic active, numite D- şi L-treitol (treita) şi o formă optic inactivă prin compensaţie intramoleculară. În regnul vegetal apare aproape exclusiv forma inactivă nededublabilă, numită mezo-eritritol.

Mezo-eritritolul (mezo-eritrita, ficita) se găseşte în cantităţi de 1,3–3,5 % în alge, licheni şi ciuperci, de exemplu în *Pleurococcus vulgaris*

(J.G.v. der Sande, 1930), *Trentepohlia iolithus*, *umbrina* şi *aurea* (J. Tischer, 1936), în *Rocella montagnei*, *tinctoria* etc. (A. W. Hofmann, 1874;



Mezoeritritol

O. Hasse, 1906; B. Lindberg, 1955) şi în miceliul diferitelor *Penicillium* (A. E. Oxford şi H. Raistrick, 1935; J. A. Gallaraga şi colab., 1955).

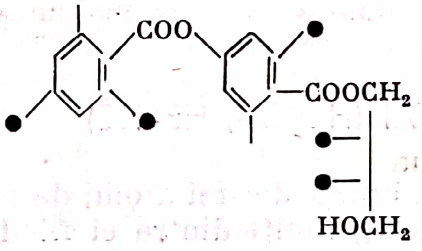
În licheni mezo-eritritolul se găseşte de cele mai multe ori sub formă de ester cu acidul lecanoric, numit **eritrină** (p.t. 146—148°C) (E. Schunck, 1847; J. Stenhouse, 1848; O. Hasse, 1897/98, 1906; Y. Sakurai, 1941; V. S. Rao şi T. R. Seshardi, 1940/41). Acidul lecanoric este o depsidă a acidului orselic (v. p. 1198). Se credea mai demult că eritrina ar fi un ester al mezo-eritritolului cu acidul orselic.

Prin oxidare în condiţii diferite mezo-eritritolul este transformat în eritroza racemică (vol. I, p. 20) (E. Fischer, 1887) sau în acid mezo-tartric (vol. I, p. 430) (S. Przibytek, 1881, 1884) sau în acid eritronic racemic (H. Lamparter, 1865; J.U. Nef, 1907). *Bacterium xylinum* şi *Acetobacter suboxydans* oxidează mezo-eritritolul, după cum s-a arătat mai sus, în eritruloză.

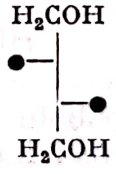
Mezo-eritritolul a fost obţinut şi prin sinteză (G. Griner, 1893).

D-treitolul (treita), numit mai demult (-) eritrită sau (-)-eritritol, a fost găsit în regnul vegetal numai în ciuperca *Armillaria mellea*, în cantitate de 13% din materia uscată (J. H. Birkinshaw şi colab., 1948).

D-treitolul se poate prepara prin reducerea cu amalgam de sodiu a D-treozei (vol. I, p. 20) (L. Maquenne, 1900/1901).



Eritrină



D-Treitol

PENTITOLI (PENTOLI, PENTITE)

Dintre pentitolii ce se pot obţine prin reducerea pentozelor, se găsesc în natură adonitolul (adonita) şi D-arabitolul (D-arabita).

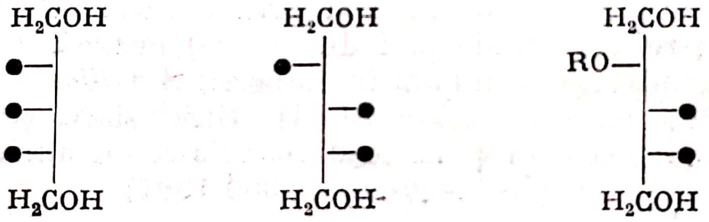
Adonitolul (adonita, ribitolul, ribita) a fost găsit în *Adonis vernalis* şi *armurensis* (E. Merck, 1893; F. W. Heyl şi colab., 1918; F. Sato, 1941; F. Santavy şi T. Reichstein, 1948) şi în rădăcinile de *Bupleurum falcatum* şi alte *Umbelliferae* (F. Wessely şi Sh. Wang, 1939; F. Sato, 1941). În microorganismele *Lactobacillus arabinosus* se găsește adonitol esterificat cu restul de acid fosforic din acidul citidin-5′-fosforic (nucleotidă, vol. I, p. 504). Adonitolul a mai fost găsit și în unele imunopoliglucide din pneumococi (vol. I, p. 202) și în acizii teichoici, din unele bacterii, care dau prin hidroliză fosfat de adonitol, alanină și o glucidă (J. Baddiley și colab. 1958—1963).

Adonitolul se obține sintetic prin reducerea L-ribozei cu amalgam de sodiu (E. Fischer, 1893). Prin oxidare menajată adonitolul trece în L-riboză. Adonitolul formează un dibenzal-derivat caracteristic (p. t. 164—165°C).

D-Arabitolul (D-arabita) se găsește în ciuperci superioare și în licheni, de exemplu în *Fistulina hepatica* (8%) și *Boletus bovinus* (M. Frèrejacque, 1939, 1940) și în *Ramalina reticulata, tayloriana* și alte sp., *Lobaria pulmonaria, Lecanora gangaleoides* și alți licheni (J. Asahima și M. Yanagita, 1934; T. J. Nolan și colab., 1943; T. R. Seshardi și S. S. Subramanian, 1949; J. B. Stark și colab., 1950; B. Lindberg și colab., 1953; Y. J. Solberg, 1955).

D-Arabitolul se poate prepara prin reducerea D-arabinozei și a D-lixozei (vol. I, p. 65 și 20).

Recent s-a găsit că **umbilicina** izolată din *Umbilicaria pustulata* și alți licheni, despre care s-a crezut că ar fi o biglucidă formată din cîte un rest de L-arabinoză și D-galactoză, este de fapt un 2-0-β-galactofuranozil-D-arabitol (B. Lindberg și colab., 1962).



Adonitol D-Arabitol R= β-D-galactofuranozil Umbilicină

HEXITOLI (HEXOLI, HEXITE)

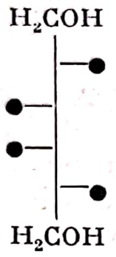
Dintre toți poliolii cu mai mult de trei atomi de carbon în moleculă hexitolii sînt cei mai importanți, mulți dintre ei fiind foarte răspîndiți în regnul vegetal.

Dulcitolul (dulcita, melampirina, galactitul), optic inactiv (mezo), a fost izolat mai întîi din „dulcit-mana" de Madagascar (A. Laurent, 1850). Dulcitolul a mai fost găsit în plante din familiile *Scrophulariaceae* și *Celastraceae* (E. Hünefeld, 1873; H. Rogerson, 1912; M. Braecke, 1922; T. Q. Chou și P. F. Mei, 1936; V. Plouvier, 1948/49; 1956; W. Baker, 1949), cît și în *Cassytha filiformis* (*Lauraceae*) (H. Huzikava și colab., 1940) și în algele roșii *Bostrychia scorpioides* și *Irideae laminarioides* (P. Haas și T. G. Hill, 1931; W. Z. Hassid, 1933, 1936). În scoarța roșie a rădăcinilor de *Pristimera indica* dulcitolul se găsește în cantități de 1,4—1,7% (S. S. Bhatnagar și P. V. Divekar, 1951).

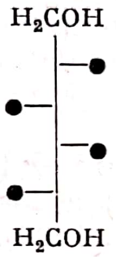
Dulcitolul se poate prepara prin reducerea D- şi L-galactozei cu amalgam de sodiu (E. Fischer şi J. Hert, 1892). Prin oxidare cu HNO_3 dulcitolul este transformat cu randament de 66% în acid mucic (vol. I, p. 31) (E. O. v. Lippmann, 1892). Prin încălzirea dulcitolului timp mai îndelungat la 200°C se formează prin deshidratare o anhidridă internă, numită dulcitan (G. Bouchardat, 1872 ; P. Klason, 1879).

L-Iditolul (L-idita, sorbierita) a fost găsită alături de D-sorbitol în fructele de *Sorbus aucuparia* (C. Vincent şi J. Meunier, 1898, G. Bertrand şi A. Lanzenberg, 1904—1906).

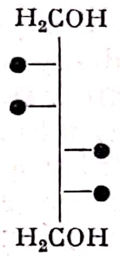
L-Iditolul a fost preparat prin reducere cu amalgam de sodiu a L-idozei (vol. I, p. 21) (E. Fischer şi I. W. Fay, 1895).



Dulcitol



L-Iditol



D-Manitol

D-Manitolul (D-manita), izolat mai întîi din mana de *Fraxinus ornus* (Proust, 1806), a fost găsit apoi în scoarţa, frunzele, florile şi fructele altor numeroase *Oleaceae* (V. Plouvier, 1948, 1952), precum şi în *Leguminosae* (E. Busolt, 1916 ; V. Plouvier, 1950), *Umbelliferae*, *Scrophulariaceae*, *Rubiaceae*, *Compositae* şi multe plante din alte familii. În planta parazitară *Orobanche cumana* se găseşte D-manitol în cantitate de 20% (A. Kiesel, 1923). Foarte bogate în D-manitol sînt exsudatele multor plante, de exemplu cele de *Myoporum platycarpum*, în care D-manitolul constituie 70% din materia uscată.

În cantitate mai mare D-manitolul se găseşte şi în algele brune şi licheni, din familiile *Laminariaceae*, *Fucaceae*, *Chordaceae* şi altele (J. Stenhouse, 1844 ; G. Kennedy şi colab., 1937 ; W. A. P. Black, 1948 ; C. Saunié, 1951 etc.).

Un conţinut relativ ridicat (2—9%) în D-manitol mai prezintă multe ciuperci, din familiile *Aspergillaceae*, *Agaricaceae*, *Polyporaceae* etc. (M. Frèrejacque, 1943 ; S. Inagaki şi M. Toki, 1944 ; Y. Hatsuda şi S. Kuyama, 1956).

Conţinutul în D-manitol al plantelor variază mult îndeosebi în funcţie de temperatură. La plantele superioare se constată în general o acumulare a D-manitolului la temperaturi joase (R. Nuccorini, 1930 ; T. Asai, 1937), pe cînd algele prezintă un conţinut maxim (18—26%) în lunile de vară (W. A. P. Black, 1948).

D-Manitolul apare frecvent şi în procese fermentative (vin, murături, produse vegetale însilozate etc.), în urma reducerii bacteriene a hexozelor.

S-a constatat că D-manitolul se acumulează în miceliile de *Piricularia oryzae* cultivat în medii ce conţin ca singură sursă de carbon zaharoza (H. Ymada şi colab., 1961).

Activitatea slab levogiră a D-manitolului suferă la adăugare de borax o inversiune, devenind puternic dextrogiră (D. Gernez, 1891; G. Tanret, 1921).

D-Manitolul se poate prepara prin reducerea D-manozei (E. Fischer şi J. Hirschberger, 1888) şi alături de D-sorbitol la reducerea D-fructozei (E. Fischer, 1890). D-Manitolul se formează şi la hidrogenarea electrolitică sau catalitică a D-glucozei în mediu alcalin, datorită epimerizării acesteia în D-fructoză (vol. I, p. 34).

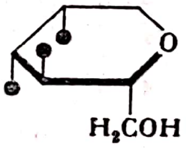
Prin oxidare blîndă cu HNO_3, D-manitolul se transformă în D-manoză, iar prin oxidare mai energică în acid D-manonic şi acid D-manozaharic (vol. I, p. 30). *Bact. xylinum* oxidează D-manitolul în D-fructoză (G. Bertrand, 1898; T. Takahaski şi T. Asai, 1933). Din lichenii Peltigera aphthosa a fost izolat 3-O-β-D-glucopiranozil-D-manitolul (p. t. 97—100°C; $[\alpha]_D^{20} -6°$) (B. Lindberg şi colab., 1963).

De la D-manitol se cunosc şi numeroşi produşi de condensare şi derivaţi obţinuţi *in vitro*.

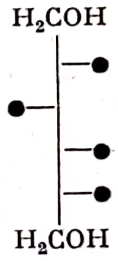
O anhidridă internă a D-manitolului, şi anume 1,5-anhidro-D-manitolul, numită **stiracitol** (stiracită) a fost izolată din cojile fructelor de *Styrax abassia* (Y. Asahina, 1907, 1909). S-a crezut mai demult că stiracitolul ar fi un anhidrosorbitol, cercetări ulterioare au arătat însă că are structura arătată mai jos (L. Zervas, 1930; W. Freudenberg şi colab., 1937). Structura stiracitolului a fost confirmată şi prin sinteza din acetobrom-D-manoză cu $LiAlH_4$ (C. S. Hudson şi colab., 1950).

Prin încălzirea D-manitolului se obţin alţi anhidro-derivaţi interni, ca 1,4-anhidrida, numită **manitan** şi 1,4-3,6-dianhidrida, numită **manidă** sau **izomanidă** (P. v. Romburgh şi J. H. N. v. der Burg, 1923).

D-Sorbitolul (D-sorbită, D-glucitol) a fost izolat mai întîi în fructele de *Sorbus aucuparia* (J. Boussignault, 1872; G. Bertrand şi A. Lanzenberg, 1904—1906). D-Sorbitolul a fost găsit apoi în numeroase alte *Rosaceae*, în primul rînd în fructe (0,2—10,4%), dar şi în frunze şi rădăcini (H. H. Strain, 1937, H. Simada, 1939; A. E. Bradfield şi A. E. Flood, 1950 etc.), cît şi plante din alte familii, de exemplu *Phoenix dactylifera* (G. Reif, 1934) şi în algele roşii *Bostrychia scorpioides* în cantitate de 13,6% (P. Haas şi T. G. Hill, 1932).



Stiracitol



D-Sorbitol

D-Sorbitolul poate fi utilizat de către plantele din familia *Rosaceae* în biosinteza amidonului. În pere s-a constatat o convertire a D-sorbitolului în D-fructoză (F. Kidd şi colab., 1939).

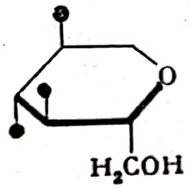
D-Sorbitolul se poate prepara prin reducerea D-glucozei şi alături de D-manitol prin reducerea D-fructozei.

Soluţiile de D-sorbitol slab levogire devin la adăugare de borax slab dextrogire (E. Fischer şi R. Stahel, 1891).

Prin oxidare cu apă de brom D-sorbitolul este transformat în D-glucoză, D-fructoză, L-guloză şi L-sorboză. *Bact. xylinum* oxidează uşor D-sorbitolul în L-sorboză.

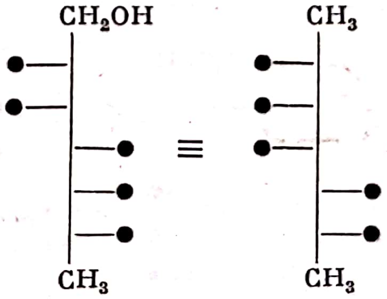
Dibenzal-derivatul D-sorbitolului poate servi la identificarea D-sorbitolului în vinul de struguri falsificat cu alte vinuri ce conţin spre deosebire de cel de struguri D-sorbitol (F. Tutin, 1925).

În *Polygala amara, tenuifolia, senega* şi *vulgaris* a fost găsit un 1,5-anhidro-D-sorbitol, numit **poligalitol (poligalit, aceritol, acerit)** (R. Chodat, 1888; P. Piccard, 1927; J. Shinoda şi colab., 1932; W. Freudenberg şi E. F. Rogers, 1937; C. J. Carr şi J. C. Krantz, 1938). Structura poligalitolului a fost confirmată prin sinteza din tetraacetil-1-β-tio-D-glucoză prin desulfurare reductivă cu nichel Raney (N. K. Richtmyer şi colab., 1943). Poligalitolul este un component al acer taninului v. p. 1184).



Poligalitol

În lichenii *Siphula ceratites* a fost găsit recent un nou hexitol aciclic, 1-desoxi-D-glicero-D-taloheptitol (p. t. 122—123°C, $[\alpha]_D^{20}$ —8°), numit **sifulitol** (B. Lindberg şi H. Meier, 1962).



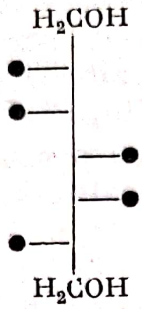
Sifulitol

HEPTITOLI (HEPTITE)

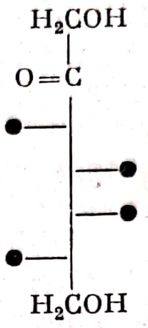
Mult mai rar decît hexitolii se întîlnesc în regnul vegetal unii heptitoli.

D-Perseitolul (D-perseita) este un D-manoheptitol ce a fost găsit în *Persea indica* şi *gratissima* (J. B. Avequin, 1831; L. Maquenne, 1888, 1890) şi a fost obţinut prin reducerea cu amalgam de sodiu a D-manoheptozei (E. Fischer şi F. Passmore, 1890).

Prin oxidare cu *Bact. xylinium* și cu *Acetobacter suboxydans* D-perseitolul este transformat în L-perseuloză (L-galacto-D-fructo-heptoză) (G. Bertrand, 1909).



D-Perseitol



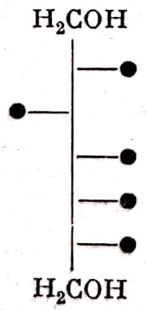
L-Perseuloză

β-Sedo-heptitolul este un D-glicero-D-gluco-heptitol, găsit recent în cantitate mică în *Sedum adolphi* și *spectabile* (A. J. Charlson și N. K. Richtmyer, 1960). β-Sedo-heptitolul este dextrogir.

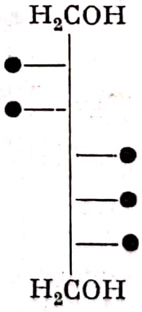
D-Volemitolul (D-volemit, primulit, α-sedoheptitol, D-β-manoheptitol) este un sedoheptitol găsit în *Lactarius volemus* (E. Bourquelot 1895; V. Ettel, 1929) și în rădăcinile de *Primula officinalis*, *elatior* și *grandiflora* (J. Bougault și G. Allard, 1902; L. Kofler și H. Frauendorfer, 1924).

D-Volemitolul a fost găsit și în licheni și în algele roșii *Porphyra umbilicalis* (B. Lindberg și J. Paju, 1954/55).

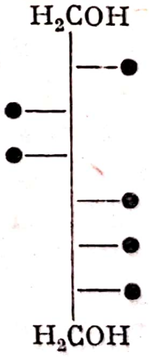
Oxidat cu HNO_3 sau Br_2 și Na_2CO_3 D-volemitolul este transformat în sedoheptuloză (vol. I, p. 76), prin reducerea căreia se obține din nou D-volemitol (E. Fischer, 1895; F. B. La Forge și C. S. Hudson, 1917).



β-Sedo-heptitol



D-Volemitol



D-Eritro-D-galacto-octitol

OCTITOLI (OCTOLI)

Se cunoaște un singur octitol, **D-eritro-D-galacto-octitolul**, cu formula de mai sus, găsit în *Persea gratissima* (Avocado, Calavo var. Fuerte) (A. J. Charlson și N. K. Richtmyer, 1960). Octitolul este însoțit de D-glicero-D-mano-octuloză (vol. I, p. 77).

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ŞI DOZARE

Poliolii aciclici se extrag din materialul vegetal de cele mai multe ori cu apă fierbinte, mai rar cu solvenţi organici (alcool) la cald. Extractele se purifică prin tratare cu acetat bazic de plumb (P. Haas şi T. G. Hill, 1931/32) sau percolare prin coloane de hidroxid de plumb (J. K. Eaton, 1949). Glucidele solubile însoţitoare pot fi îndepărtate prin fermentare cu drojdie (I. Donen, 1939). În multe cazuri poliolii se obţin în stare suficient de pură prin cristalizare din apă sau solvenţi organici apoşi, în alte cazuri este necesară transformarea în derivaţi, ca acetali, esteri, complecşi cu piridină etc.

Separarea şi identificarea poliolilor din amestec se poate face prin metoda cromatografiei pe hîrtie (L. Hough, 1950) sau pe coloană de florex-celit (B. W. Lew şi colab., 1945/46). Spectrele în IR pot servi de asemenea la identificarea unor polioli (L. P. Kuhn, 1950).

Determinarea cantitativă a poliolilor aciclici se poate face prin oxidare cu tetraacetat de plumb sau cu periodat (F. Rappaport şi colab., 1937 ; A. C. Corcoran şi I. H. Page, 1947 ; M. C. Camerson şi colab., 1948), prin transformare în combinaţii complexe cu Cu şi dozarea conţinutului în Cu (S. H. Bertram şi R. Rutgers, 1938) sau prin metode specifice diferiţilor polioli.

ROL FIZIOLOGIC

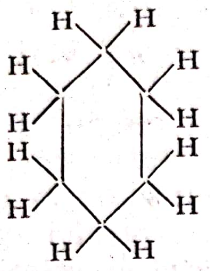
Poliolii apar în plante ca produşi intermediari în metabolismul glucidic. Datorită uşurinţei cu care pot fi transformaţi prin reacţii enzimatice în glucide poliolii îndeplinesc de multe ori rolul de glucide de rezervă. D-Sorbitolul poate constitui un precursor al acidului ascorbic (V. A. Deviatnin, 1950).

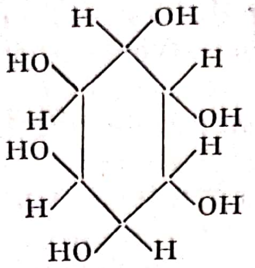
UTILIZĂRI PRACTICE

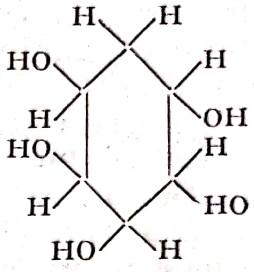
Unii polioli aciclici găsesc aplicaţii în industria farmaceutică şi în bacteriologie. D-Sorbitolul este folosit ca substanţă iniţială în fabricarea vitaminei C. Prin condensarea D-manitolului cu acizi dicarboxilaţi, ca acidul maleic sau ftalic, se obţin răşini sintetice numite gliptali. Prin esterificarea D-manitolului cu acizi graşi nesaturaţi se obţin uleiuri sicative sintetice cu proprietăţi superioare gliceridelor sicative naturale.

POLIOLI CICLICI. CICLITOLI ŞI DERIVAŢI

Larg răspîndiţi în regnul vegetal se găsesc şi un grup de polioli ciclici, numiţi ciclitoli (ciclite), ce derivă de la ciclohexan (L. Maquenne, 1887). Cei mai importanţi reprezentanţi ai ciclitolilor sînt hexitolii ciclici, numiţi inozitoli (inozite) şi pentitolii ciclici, numiţi quercitoli (quercite).


Ciclohexan

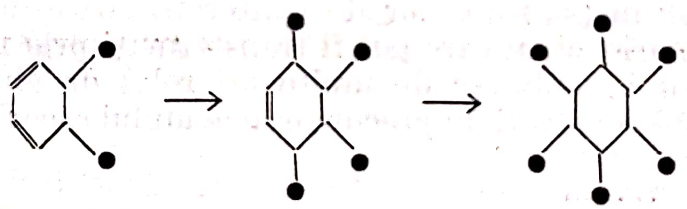

Inozitol


Quercitol

Mai rar se întîlnesc în regnul vegetal tetritoli ciclici. Se găsesc în plante de asemenea o serie de derivaţi ai ciclitolilor.

Mulţi ciclitoli pot fi transformaţi prin deschiderea ciclului în derivaţi ai monoglucidelor şi invers de la aceştia se poate ajunge prin ciclizare la ciclitoli, ceea ce demonstrează înrudirea ciclitolilor cu monoglucidele şi cu poliolii aciclici. Ciclitolii prezintă de asemenea înrudire cu polifenolii, în care pot fi transformaţi prin aromatizare şi invers din polifenoli se pot obţine prin hidrogenare catalitică ciclitoli. Relaţii genetice între monoglucide, polioli aciclici, ciclitoli şi polifenoli au fost constatate şi *in vivo*.

Ciclitolii se pot prepara cu randamente bune plecînd de la 5,6-dihidroxi-ciclohexadien-1,3, numit benzenglicol, care este transformat mai întîi în conduritol şi acesta în inozitol, conform următoarei scheme generale (M. Nakajima şi colab., 1960)

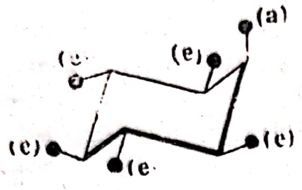

Benzenglicol Conduritol Inozitol

Clasificarea ciclitolilor se face după numărul grupărilor hidroxilice din moleculă, în tetra-, penta- şi hexaciclitoli. Cu excepţia tetraciclitolului numit conduritol, care conţine o dublă legătură, ciclitolii sînt substanţe saturate.

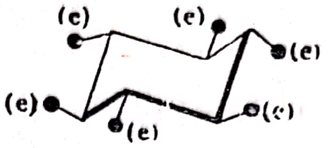
PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE GENERALE

Ciclitolii sînt substanţe frumos cristalizate, solubile în apă, puţin sau greu solubile în alcool şi acetonă, insolubile în eter. Gustul ciclitolilor este slab dulce.

Ca şi monoglucidele şi poliolii aciclici, ciclitolii există sub diferite forme stereoizomere. Se admite că molecula ciclitolilor ar avea ca şi moleculele monoglucidelor piranozice conformaţia scaun, ce se poate reprezenta de exemplu pentru doi inozitoli mai importanţi, mezo-inozitolul (mio-inozitol) şi scilitolul, precum urmează (a = axial, e = ecuatorial):



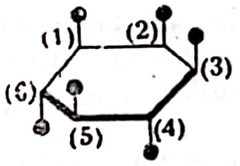
Mezo-inozitol (Mio-inozitol)



Scilitol

În formele scaun grupele —OH pot fi orientate ca şi legăturile C—H din molecula ciclohexanului, ecuatorial sau axial. Analiza conformaţională arată că cel mai stabil dintre inozitoli este scilitolul, care are toate grupările hidroxilice aşezate ecuatorial, urmat de mezo-inozitol cu o grupare axială.

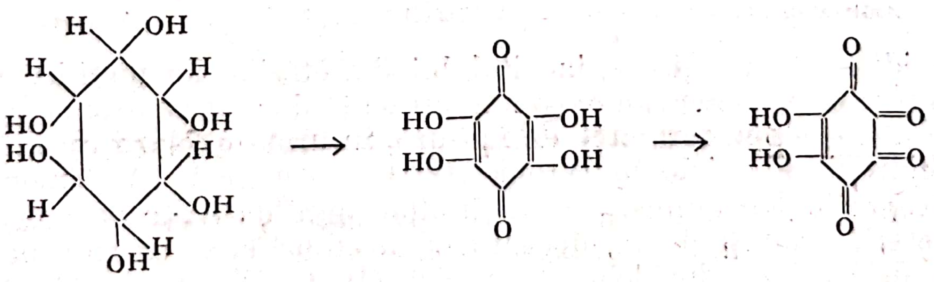
Atomii de carbon din nucleul ciclitolilor se pot numerota în mod diferit, de exemplu în sensul acelor ceasornicului, începînd cu unul dintre atomii de carbon care se găsesc în număr mai mare de aceeaşi parte a ciclului; în acest caz atomii de carbon ai mezo-inozitolului se numerotează precum urmează (S. J. Anghyal, 1952)



În această privinţă nu există încă o regulă unanim acceptată.

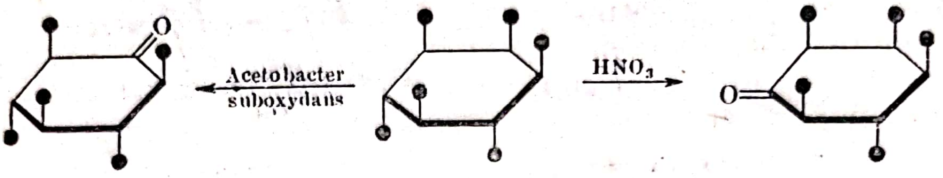
Faţă de soluţia Fehling şi soluţiile amoniacale de $AgNO_3$ ciclitolii se comportă la fel ca şi poliolii aciclici (v. p. 758).

Acidul periodic oxidează ciclitolii cu formare de acid formic şi CO_2, dar reacţia decurge de multe ori anormal (P. Fleury şi colab., 1945, 1947, 1955). Sub acţiunea altor oxidanţi energici ciclitolii pot fi transformaţi în hidroxicetone ciclice. Reacţia este mai bine studiată la inozitoli, care trec mai întîi în tetrahidroxi-chinonă şi apoi în acid rodizonic (J. Scherer, 1855; E. Salkovski, 1910)



Inozitol Tetrahidroxichinonă Acid rodizonic

Prin oxidarea menajată a ciclitolilor se obţin glucide carbociclice, numite cicloze, ce nu au fost găsite în natură. Oxidînd mezo-inozitolul cu acid azotic se obţine cicloza, numită epi-mezo-inozoză, iar prin dehidrogenare cu *Acetobacter suboxydans* se formează scilo-mezo-inozoza (Th. Posternak, 1936, 1942; A. J. Kluyver şi A. G. J. Boezaardt, 1939)



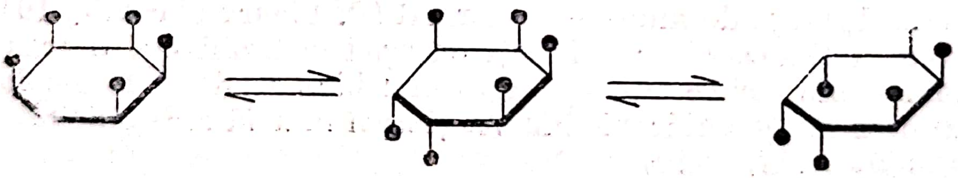
Scilo-mezo-inozoză Mezo-inozitol Epi-mezo-inozoză

Caracteristic pentru inozoze este uşurinţa cu care se poate obţine aromatizarea derivaţilor lor, îndeosebi a esterilor (Th. Posternak, 1941; H. S. Isbell, 1943). În multe din comportările lor ciclozele se aseamănă cu monoglucidele propriu-zise; ele reduc chiar la rece soluţia Fehling şi o soluţie amoniacală de $AgNO_3$, formează fenilhidrazone etc.

Inozoze au fost preparate şi din esterul dimetilic al acidului tetrametilzaharic prin condensare aciloinică. Prin reducerea inozozelor se obţin inozitoli (V. Prey şi F. Stadler, 1962).

Reacţiile de dehidrogenare a ciclitolilor cu *Acetobacter suboxydans* sînt strict stereospecifice. În cazul tri- şi tetra-ciclitolilor dehidrogenarea biochimică este condiţionată de prezenţa în moleculă a unei perechi de grupări hidroxilice cis învecinate (Th. Posternak şi H. Friedeli, 1953), iar în cazul quercitolilor şi inozitolilor sînt dehidrogenate numai grupările hidroxilice axiale (B. Magasanik şi colab., 1948, 1952, 1953; W. Schopfer, 1951).

Prin fierbere în acid acetic 95% conţinînd 1,5% acid sulfuric ciclitolii suferă epimerizare la atomii de carbon care poartă grupări hidroxilice flancate de o parte de o grupare cis-hidroxil şi de cealaltă parte de una trans-hidroxil (S. J. Angyal şi colab., 1962). Astfel epi-inozitolul se găseşte în aceste condiţii în echilibru cu alo-inozitol şi acesta cu neo-inozitol.



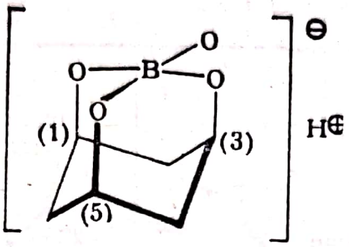
Epi-inozitol Alo-inozitol Neo-inozitol

Oxidarea (+)— şi (—)-inozitolului şi a eterilor lor metilici, pinitolul şi quebrachitolul, cu aer sau oxigen în prezenţă de platină drept catalizator, duce de asemenea la formarea de inozoze, în urma oxidării uneia din grupările hidroxilice axiale în cetonă (G. G. Post şi L. Anderson, 1962).

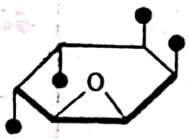
Grupările hidroxilice ale ciclitolilor dau derivaţi obişnuiţi, adică esteri, eteri, produşi de condensare cu acetona etc., ce sînt în general analogi derivaţilor glucidelor (v. p. 759) (H. G. Fletcher şi G. R. Findley, 1948; J. Mc Gowan, 1947; Th. Posternak, 1950; A. B. Anderson şi colab., 1953).

Unii esteri ai ciclitolilor suferă prin solvire în acid fluorhidric lichid rearanjări cu inversiunea configuraţiei la unul dintre atomii de carbon, ceea ce permite între altele prepararea muco-inozitolului din mezo-inozitol (E. J. Hedgley şi colab., 1962).

Ca şi poliolii aciclici, ciclitolii formează combinaţii complexe cu acidul boric, care determină însă numai în unele cazuri o creştere sensibilă a conductibilităţii (J. Böseken şi colab., 1926; J. G. Foster, 1953). Atunci cînd există în ciclitol o configuraţie 1,3,5-cis-triolică se admite existenţa unui anion complex cu structura alăturată (C. L. Angyal şi colab., 1957).



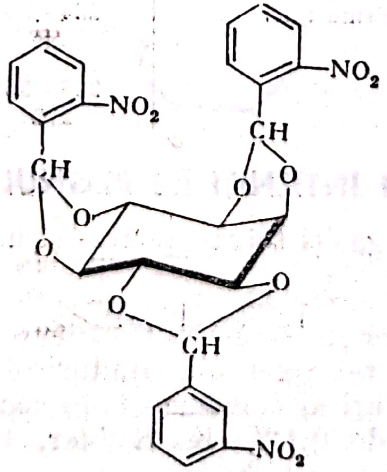
Acţionînd cu baze asupra unor tosilaţi ai inozitolilor (tosil = p—CH_3-C_6H_4.SO_2) s-au obţinut anhidro-inozitoli, cu structură epoxidică, cum este de exemplu 1,2-anhidro-alo-inozitolul (C. L. Angyal şi Gilham, 1957). Astfel de anhidro-ciclitoli nu au fost găsiţi pînă în prezent în natură.



1,2-Anhidro-alo-inozitol

Au mai fost preparaţi izopropilidenderivaţi şi alţi cetali ciclici ai mezo-inozitolului şi altor ciclitoli (H. O. L. Fischer şi colab., 1939, 1948; L. Anderson, 1956; E. A. Shnecur, 1958; S. J. Angyal şi colab., 1952, 1961—1963).

Interesant este faptul că mezo-inozitolul a putut fi acetalizat cu o-nitro-benzaldehidă în prezenţă de pentoxid de fosfor pentru a da un triacetal, adică tri-0-(o-nitro-benziliden)-mezo-inozitol, care are după toate probabilităţile următoarea structură (S. Mager, 1963)



Tri-O-(o-nitro-benziliden)-mezo-inozitol

Acetalii şi mai ales cetalii ciclitolilor dau informaţii asupra configuraţiei şi conformaţiei ciclitolilor şi servesc ca produşi intermediari în prepararea de noi ciclitoli.

Constantele fizice mai importante ale ciclitolilor sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Proprietăţi fizice ale unor ciclitoli şi derivaţi întîlniţi în natură

Denumirea substanţei	Forma cristalelor	p.t.°C	$[\alpha]^{20}_{D}$
Tetraciclitoli			
Conduritol	prisme mari	142–143	inactiv
Dihidro-conduritol		210	inactiv
Pentaciclitoli (*Quercitoli*)			
(+)-Quercitol	prisme	235–237	+25° (apă)
(–)-Quercitol		237	–25° (apă)
(–)-Viburnitol	ace lungi	180–181	–47,3°...–50,0° (apă)
Hexaciclitoli (*Inozitoli*)			
Mezo-inozitol (Mio-inozitol)	romboedri monoclini	225–226	inactiv
(+)-Inozitol		247–248	+65° (apă)
(–)-Inozitol	ace sau plăci	238–247	–65° (apă)
(±)-Inozitol		253	inactiv, scindabil în antipozii optici
Scilitol	prisme	348–352 (descomp.)	inactiv
Esteri fosforici			
Acid fitinic	lichid galben viscos		inactiv
Eteri metilici			
(+)-Bornesitol	prisme	200–203	+31...+32° (apă)
(–)-Bornesitol	romboedri mari	205–206	–32,05° (apă)
(-)-Liriodendritol	prisme	224	–25° (apă)
(+)-Ononitol	prisme sau plăci alungite	172	+6,6° (apă)
Pinitol	prisme mici	188	+65,5° (apă)
(–)-Quebrachitol	prisme	190–192	–80...–81° (apă, 23°)
Sequoitol	prisme mici	234–237	inactiv
Metil-ciclitoli			
Laminitol		266–269	–3° (apă)
Mitilitol		272	inactiv

CICLITOLI ÎNTÎLNIȚI ÎN REGNUL VEGETAL

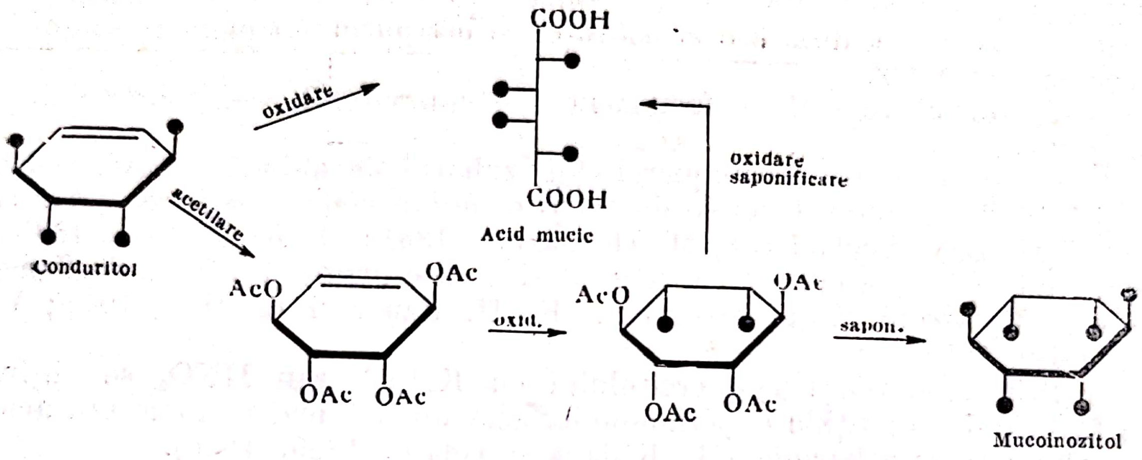
În plante au fost găsiţi tetra-, penta- şi hexaciclitoli.

TETRACICLITOLI

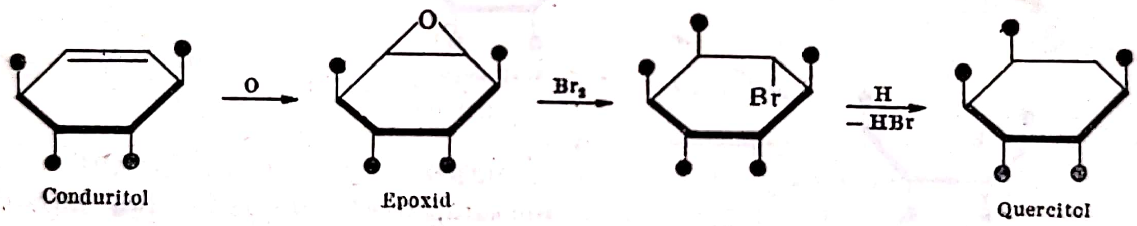
Sînt cunoscuţi doi tetraciclitoli, conduritolul şi dihidro-conduritolul.

Conduritolul (condurita) a fost găsit în scoarţa arborelui *Marsdenia condurago* în cantitate de 0,4% (K. Kubler, 1908; W. Kern şi colab., 1939/40).

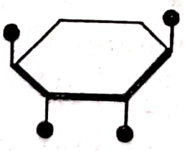
Prin deschiderea ciclului şi oxidare conduritolul este transformat în acid mucic, iar prin acetilare, oxidare şi saponificare în mucoinozitol (G. Dangschat şi H. O. L. Fischer, 1939 ; W. Kern şi colab., 1940)


COOH
oxidare
oxidare
saponificare
COOH
Acid mucic
acetilare
Conduritol
AcO
OAc
OAc
OAc
oxid.
AcO
OAc
sapon.
OAc
OAc
Mucoinozitol

Prin epoxidarea şi bromurarea conduritolului se ajunge la un quercitol (M. Nakajima şi N. Kurihara, 1961)


O
O
Br₂
Br
H
−HBr
Conduritol
Epoxid
Quercitol

Dihidro-conduritolul (dihidro-condurita) însoţeşte în cantitate mică conduritolul în scoarţa şi rădăcinile de condurago (W. Kern şi W. Fricke, 1939).



Dihidro-conduritol

Dihidro-conduritolul se poate obţine prin hidrogenarea catalitică a conduritolului (H.O.L. Fischer şi G. Dangschat, 1938) şi prin oxidarea cu acid perbenzoic a 1,2-trans-dihidroxi-3-ciclohexenei (Th. Posternak şi H. Friedeli, 1953).

În sucul sfeclei de zahăr a fost găsit de E. v. Lippmann (1901), în cantitate mică, un tetraciclitol, numit **betitol**, (p.t. 222—224°C) de configuraţie neprecizată, ce nu a mai fost cercetat ulterior.

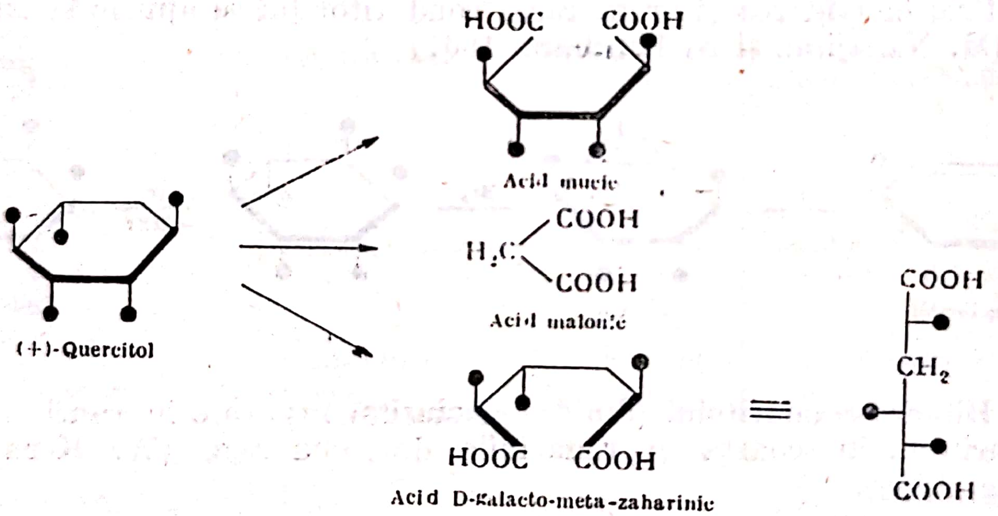
PENTACICLITOLI

Pentaciclitolii, numiţi **quercitoli** sau **desoxiinozitoli** pot exista sub 10 forme stereoizomere geometrice, datorită orientării diferite a grupărilor hidroxilice faţă de planul ciclului C—6. Patru dintre cele 10 forme izomere sînt optic inactive, deoarece se poate duce cel puţin un plan de simetrie prin molecula lor.

În regnul vegetal au fost găsiţi (+)-quercitolul, (—)-quercitolul şi viburnitolul.

(+)-Quercitolul (protoquercitolul, zahărul de ghindă) a fost izolat mai întîi din ghinde, fructele de *Quercus pedunculata, sessiflora, robur* şi *suber* (H. Braconnot, 1849; M. Desseignes, 1851; M. Kononikov, 1885). Mai tîrziu (+)-quercitolul a fost găsit şi în alte plante din familiile *Sapotaceae, Myrtaceae, Loganiaceae* etc. (K. H. Bauer şi H. Moll, 1942; V. Plouvier, 1955).

Prin oxidarea (+)-quercitolului cu $KMnO_4$ sau HNO_3 se obţin, în funcţie de condiţiile experimentale, acid mucic, acid malonic sau acid D-galacto-meta-zaharinic (H. Kiliani şi colab., 1889, 1896).



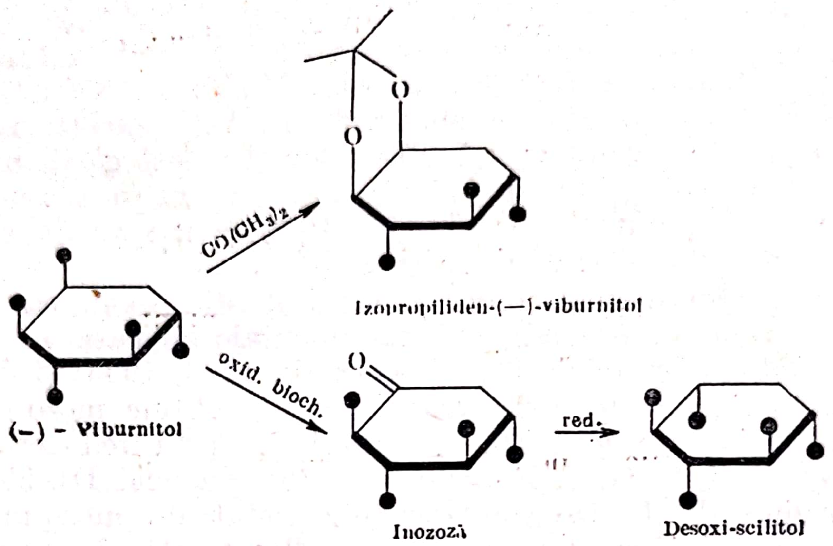
Prin oxidarea (+)-quercitolului cu *Acetobacter suboxydans* s-a obţinut 1,5-cis-6-triol-ciclohexan-2,3-diona (B. Magasanik şi E. Chargaff, 1948).

(—)-Quercitolul a fost găsit pînă în prezent numai în *Eucalyptus populnea* (V. Plouvier, 1961).

(—)-Viburnitolul (vibo-quercitolul, (—)-quercitolul), izolat mai întîi din frunzele şi florile de *Gymnema sylvestre* (F. B. Power şi E. Tutin, 1904), a fost găsit apoi şi în *Viburnum tinus* (H. Hérissey şi G. Poirot, 1936, 1938), în *Stephania herandifolia* (J. Ewin şi colab., 1951) şi în *Menispermum canadense* (V. Plouvier, 1956).

(—)-Viburnitolul nu este antipodul optic, ci un diastereoizomer al (+)-quercitolului, de aceea denumirea de (—)-quercitol folosită mai demult pentru viburnitol trebuie abandonată.

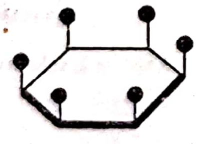
Prin condensarea (—)-viburnitolului cu acetonă se obţine izopropiliden — (—)-viburnitolul, iar prin oxidare biochimică urmată de reducere, desoxi-scilitol (Th. Posternak, 1950)

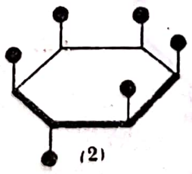


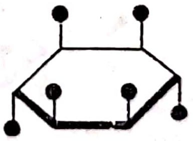
Antipodul optic al (—)-viburnitolului a fost obţinut prin oxidarea biochimică a (+)-inozitolului, urmată de reducere (Th. Posternak, 1950).

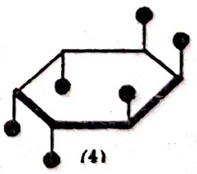
HEXACICLITOLI ŞI DERIVAŢI

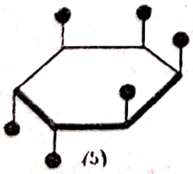
Hexaciclitolii, numiţi inozitoli, sînt — în stare liberă şi sub formă de derivaţi — cei mai răspîndiţi ciclitoli naturali. Din motivele arătate mai sus la quercitoli, inozitolii se pot prezenta sub 8 forme stereoizomere geometrice, dintre care una (8) este optic activă şi există sub forma a doi antipozi optici, (+)- şi (—)-inozitolul. În natură apar numai unele din formele stereoizomere posibile

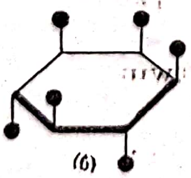

(1)
Cis-inozitol

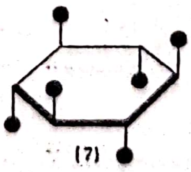

(2)
Epi-inozitol

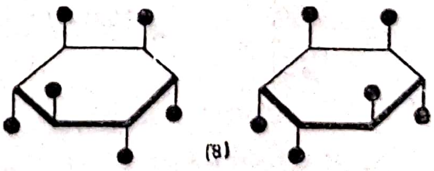

(3)
Muco-inozitol


(4)
Neo-inozitol


(5)
Alo-inozitol


(6)
Mezo-inozitol

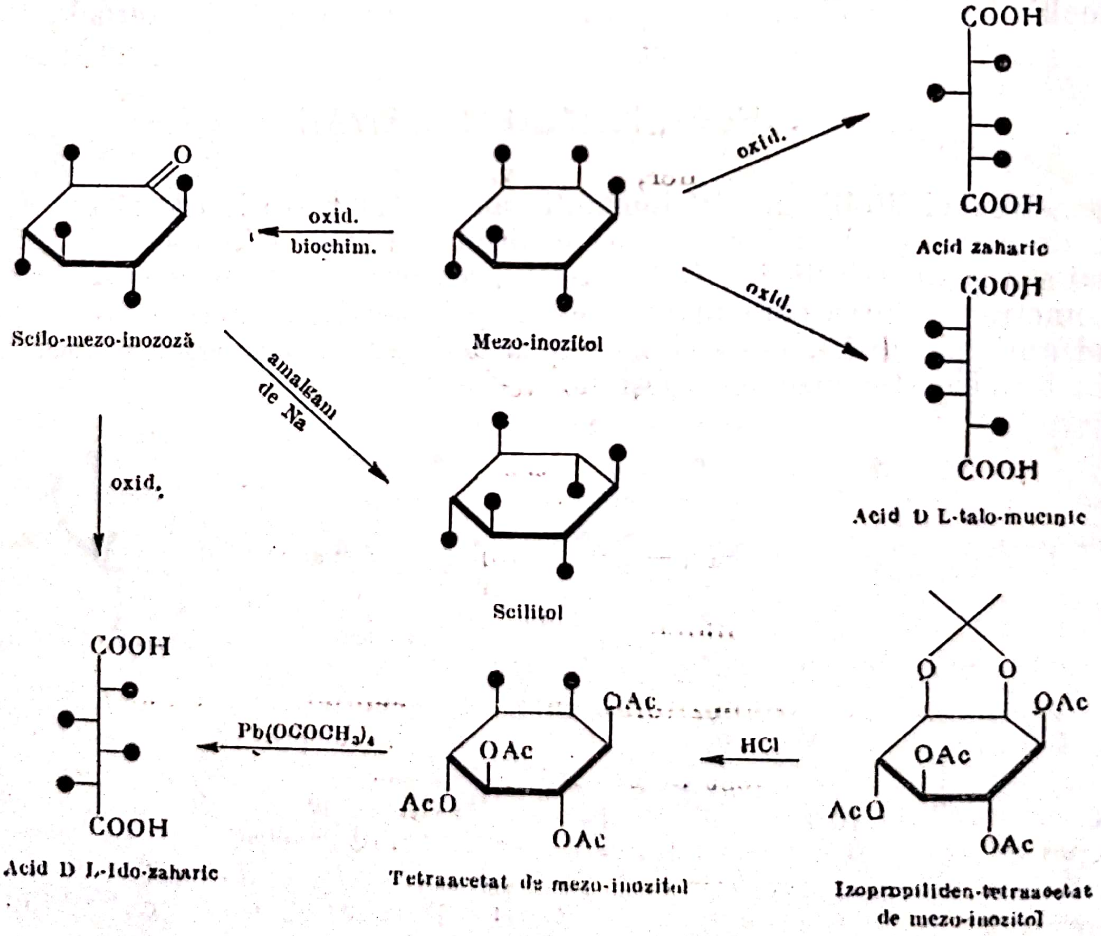

(7)
Scilitol


(8)
(—) şi (+) — Inozitol

INOZITOLI LIBERI DIN PLANTE. Au fost găsiți în regnul vegetal liberi, mezo-inozitolul, (—)-inozitolul, (±)-inozitolul și scilitolul.

Mezo-inozitolul (mezo-inozita, mio-inozitolul, mucitul, faseomanitul, damboza, bios I) a fost descoperit de A. Scherer (1850) în țesuturi animale (ινοσ = tendon). În cantitate mică mezo-inozitolul liber a fost găsit în numeroase plante superioare și inferioare, purtînd în literatura mai veche diferite denumiri, arătate mai sus (H. Vohl, 1856; C. Tanret și Villiers, 1877, 1879; L. Maquenne, 1887; E. V. Eastcott, 1928). Mezo-inozitolul apare în toate organele plantelor și a fost găsit mai recent și în polen (N. Nielsen și colab., 1955). Din totalitatea mezo-inozitolului din regnul vegetal, numai aproximativ 10% se găsește în stare liberă, restul sub formă de derivați descriși mai jos.

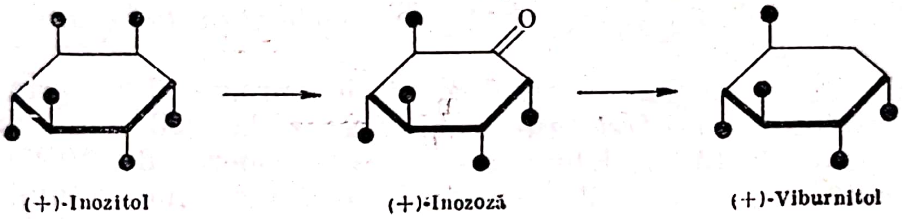
Structura mezo-inozitolului a rezultat din oxidarea cu $KMnO_4$ care duce, în funcție de condițiile experimentale aplicate, la acid zaharic sau la acid DL-talo-mucinic (Th. Posternak, 1926, 1935) și din oxidarea biochimică cu *Acetobacter suboxydans*, cînd se obține mezo-inozoză care trece prin oxidare în acid DL-ido-zaharic și prin reducere în scilitol (A. J. Kluyver și A. G. I. Boezaardt, 1939). La acid DL-ido-zaharic se ajunge pornind de la izopropiliden-tetraacetat de mezo-inozitol, prin deschiderea ciclului cu tetraacetat de plumb (G. Dangschat, 1942; S. J. Angyal și C. G. Mc Donald, 1952)


COOH
COOH
Acid zaharic
oxid.
O
oxid.
biochim.
Scilo-mezo-inozoză
Mezo-inozitol
oxid.
COOH
COOH
Acid D L-talo-mucinic
amalgam de Na
oxid.
Scilitol
COOH
COOH
Acid D L-ido-zaharic
Pb(OCOCH$_3$)$_4$
OAc
OAc
AcO
OAc
Tetraacetat de mezo-inozitol
HCl
O
O
OAc
OAc
AcO
OAc
Izopropiliden-tetraacetat de mezo-inozitol

Prin oxidarea puternică a mezo-inozitolului cu HNO_3 se obține acid rodizonic (v. p. 769) iar prin degradarea fermentativă a mezo-inozitolului cu *Aerobacter aerogenes*, s-au obținut acid piruvic, acid acetic și CO_2 (B. Magasanik, 1951). *Bacterium lactis aerogenes* transformă mezo-inozitolul în acid lactic, acid piruvic și aldehidă acetică (I. A. Hewitt și D. B. Steabben, 1921). Pentru drojdie mezo-inozitolul constituie un factor de creștere, motiv pentru care a fost numit bios I (F. Kögl și W. v. Hasselt, 1936; W. H. Schopfer, 1945).

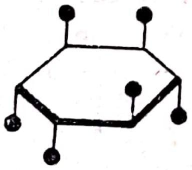
(+)-Inozitolul (d-inozitolul) a fost găsit pînă în prezent numai în urme în lemnul de *Pinus Lambertiana*, alături de mezo-inozitol și derivați ai acestuia (C. E. Ballou și A. B. Anderson, 1953).

Prin oxidare cu *Bacterium suboxydans* (+)-inozitolul este transformat în (+)-inozoză, care trece prin hidrogenare catalitică în (+)-viburnitol (Th. Posternak, 1950)



Prin oxidarea diizopropiliden-(+)-inozitolului cu metaperiodat de Na s-a obținut D-manoza (C. E. Ballou și H. O. L. Fischer, 1953).

(—)-Inozitolul (l-inozitolul) a fost găsit în sucul lăptos de *Sonchus arvensis* (F. Stern și J. Zellner, 1925), *Euphorbia pilulifera* (F. P. Hallett și L. M. Parks, 1951) și în *Vernonia altissima* (E. J. Rowe, 1955).



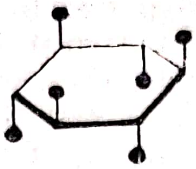
(—)-Inozitol

Prin oxidare energică (—)-inozitolul este transformat în acid mucic și acid D-zaharic (Th. Posternak, 1936). Prin condensare cu acetonă s-a obținut un diizopropiliden derivat al (—)-inozitolului, care a putut fi transformat în neoinozitol (C. L. Angyal și colab., 1952/53).

(±)-Inozitolul (izoinozitolul, inozitol racemic) a fost găsit în fructele *Viscum album* (C. Tanret, 1907) și în *Triclisia gilletii* (E. Castagne, 1935). (±)-Inozitolul a fost obținut din hexaacetat de mezo-inozitol, prin încălzire cu HBr în acid acetic glacial, tratarea produsului cu $Ba(OH)_2$ și apoi cu H_2SO_4 (H. G. Fletcher și G. R. Findlay, 1948).

S-au obținut prin sinteză analogi cu sulf ai inozitolului, ca de exemplu un tetrolditiol cu p.t. 215 °C (G. E. McCasland și colab., 1962).

Scilitolul (scilita, scilo-inozitolul, quercina, quercinita, cocositul) a fost descoperit în rinichii de *Plagiostomi* (G. Staedeler și F. J. Frerichs, 1858) și găsit apoi și în regnul vegetal, în numeroase plante, de exemplu în frunzele de *Cocos nucifera* și *plumosa* (H. Müller, 1907, 1912), florile de *Cornus florida* (R. M. Hann și Ch. E. Sando, 1926), frunzele de *Calycanthus floridus* și *glaucus* (R. H. F. Manske, 1941), florile de *Veronica altissima* (E. J. Rowe și colab., 1955), frunzele de *Calycanthus accidentalis* și *fragrans* (V. Plouvier, 1956) și în algele roșii *Porphyra umbilicalis* (B. Lindberg, 1955).



Scilitol

Scilitolul se obține cu randament de aproape 90% prin oxidarea mezo-inozitolului cu *Acetobacter suboxydans* la scilo-mezo-inozoză și reducerea acesteia (A. J. Kluyver și A. G. I. Boezaardt, 1939; Th. Posternak, 1942) (v. schema de transformare a mezo-inozitolului, p. 770). Se formează și la reducerea catalitică a hexa-hidroxi-benzenului (R. C. Anderson și E. S. Walls, 1948; R. Kuhn și colab., 1949).

Scilitolul este mult mai greu solubil în apă decît mezo-inozitolul. Prin fierberea soluției apoase de scilitol cu $Ba(OH)_2$ precipită sarea de Ba greu solubilă.

DERIVAȚI AI INOZITOLILOR DIN REGNUL VEGETAL. În plante se găsesc o serie de derivați ai inozitolilor, esteri, eteri, glicozizi, derivați metilați și amine, dintre care unii joacă un rol fiziologic important.

Glicozizii, cum este galactozidul mezo-inozitolului, în care agliconul este un inozitol,sînt tratați în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 796).

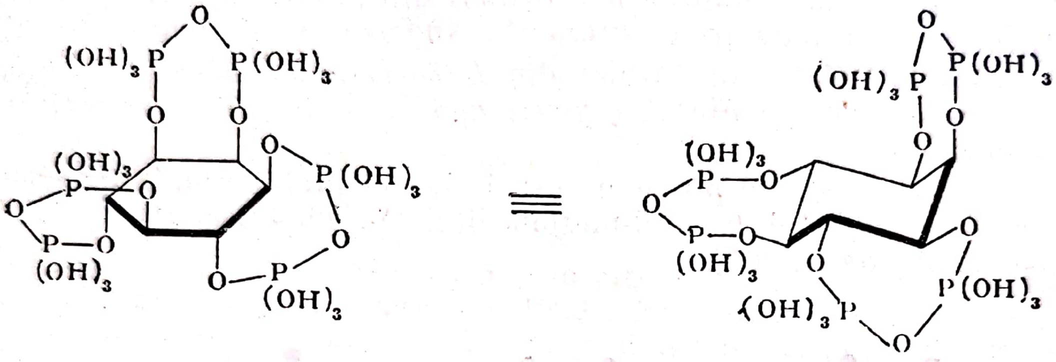
Mezo-inozitolul participă la construcția unor lipide complexe, după cum este arătat la capitolul asupra lipidelor (vol. I, p. 410).

Esteri fosforici. Grupările hidroxilice ale inozitolilor se pot esterifica cu acidul fosforic.

Un **ester monofosforic** al mezo-inozitolului cuplat cu D-manoza a fost izolat din bacilii tuberculozei (R. C. Anderson și colab., 1938) și un **ester tetrafosforic** din plantele de grîu (S. și Th. Posternak, 1928).

Acidul fitinic, cel mai important dintre esterii fosforici ai inozitolilor, este esterul hexafosforic al mezo-inozitolului, care apare în plante sub forma unei săruri de Ca și Mg, numită **fitina**. Aceasta este foarte răspîndită în aproape toate organele vegetale. Fitina a fost descoperită de Pfeffer (1873) în cojile semințelor de cereale. Semințele de cereale prezintă conținutul cel mai ridicat în fitină, dar ea se găsește de asemenea în frunzele, rădăcinile, polenul cerealelor și probabil al tuturor plantelor (S. Posternak, 1903; C. Wehmer și colab., 1932; W. Stepp și colab., 1944;

V. P. Bogorodiţkaia, 1957). Se pare că în seminţele de cereale se găseşte alături de acid fitinic şi mezo-inozitol-pentafosfat (Y. B. Rather, 1918). Cu toată răspîndirea universală şi rolul fiziologic însemnat pe care îl joacă fitina, structura ei respectiv a acidului fitinic nu a putut fi complet lămurită. Acidul fitinic şi fitina fixează 3 molecule de H_2O ce nu pot fi îndepărtate fără distrugerea substanţei. De aceea acidul fitinic se reprezintă cel mai bine prin formula brută $C_6H_{18}O_{21}P_6 \cdot 6H_2O$, la care ar putea corespunde formula de structură de mai jos (E. Winterstein, 1908; C. Neuberg, 1908; S. şi Th. Posternak, 1928; J. E. Courtois, 1951)



Acid fitinic (structură probabilă)

Acidul fitinic se prezintă ca un lichid vîscos, galben, miscibil cu apa, uşor solubil în alcool şi glicerină, insolubil în eter, cloroform, benzen şi acid acetic. Sărurile cu metalele alcaline sînt solubile, toate celelalte săruri sînt greu sau insolubile în apă. Sărurile de Ca şi Mg sînt greu solubile în apă, sarea de Mg este solubilă în acid acetic, sarea de Ca greu solubilă. Acidul fitinic formează produşi de adiţie cu proteidele, care au fost găsite în plante, de exemplu în migdale (E. Barré, 1951) şi în fasole (J. Bourdillon, 1951).

Acizii minerali şi alcaliile hidrolizează acidul fitinic la cald, cu formarea unui mol de mezo-inozitol şi 6 moli de acid fosforic. Aceeaşi acţiune o exercită şi enzima fitaza, foarte răspîndită în plante.

S-a constatat de exemplu că în decursul germinaţiei boabelor de fasole mezo-inozitolul este eliberat din fitină sub acţiunea fitazei şi transportat spre ţesuturile în creştere (L. N. Gibbins şi F. W. Norris, 1963).

Prin hidroliză parţială acidă, bazică sau enzimatică se obţin din acid fitinic esteri penta-, tetra- pînă la mono-fosforic ai mezo-inozitei (R. C. Anderson şi colab., 1915; S. şi Th. Posternak, 1928; B. Iselin, 1949; J. E. Courtois, 1951). Esteri mono- pînă la pentafosforici ai mezo-inozitolului se găsesc şi în plante. Aceşti esteri apar probabil prin hidroliza enzimatică a acidului fitinic sau a unor gliceroinozitofosfatide (vol. I, p. 410).

Esteri fosforici ai ciclitolilor, ca DL-inozitolhexafosfat şi sciloinozitolhexafosfat, au fost găsiţi şi în materia organică din sol, cîteodată sub formă de săruri de fier greu solubile (D. J. Cosgrove, 1962) iar esteri fosforici ai mezo-inozitolului au fost preparaţi şi prin sinteză (S. J. Angyal şi M. E. Tate, 1961).

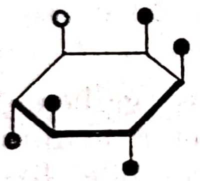
Eteri metilici. Mult răspîndiţi în plante sînt şi unii eteri mono- şi dimetilici (metoxiderivaţi) ai inozitolilor.

(+)-Bornesitolul (bornesita) este un eter monometilic optic activ al mezo-inozitolului, ce a fost izolat mai întîi din cauciucul de Borneo (A. Girard, 1871). A fost găsit apoi şi în apele reziduale de la fabricarea cauciucului (E. R. Flint şi B. Tollens, 1893) şi mai recent în lemnul de *Sarcocephalus diderrichii* (F. E. King şi L. Jurd, 1953), în diferite soiuri de *Lathyrus* (V. Plouvier, 1955) şi în *Amsonia angustifolia* şi *tabernaemontana* şi *Vicia difformis* (V. Plouvier, 1961).

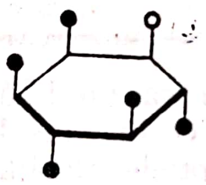
Constituţia bornesitolului a fost dedusă din proprietăţi (H. G. Fletscher, 1948) şi confirmată prin sinteză (L. Anderson şi M. Stacey, 1953).

(—) - Bornesitolul a fost izolat din *Lithospermum ruderale* (S. Bien şi D. Ginsburg, 1958) şi din *Apocynum androsaemifolium* şi *cannabium* (V. Plouvier, 1961).

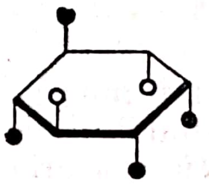
Din *Liriodendron tulipifera* a fost izolat ciclitolul numit **liriodendritol** care este un 1,4-di-0-metil-mezoinozitol (V. Plouvier, 1955; S. J. Angyal şi V. Bender, 1961).



(+)-Bornesitol



(—)-Bornesitol



Liriodendritol

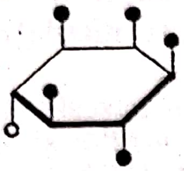
(+)-Ononitolul este un eter monometilic al mezo-inozitolului, ce a fost izolat din *Ononis natrix* şi *alopecurioides*, *Dolichos lablab* şi *Vigna catjang* (V. Plouvier, 1955; G. G. Post şi L. Anderson, 1962).

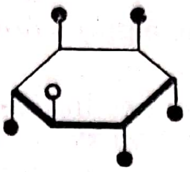
Pinitolul (pinita, senita, matezita, catartomanita) este un eter monometilic al (+)-inozitolului, a fost descoperit în răşina de *Pinus lambertiana* (H. Berthelot, 1855), şi găsit apoi în numeroase alte *Pinaceae* în cantitate de peste 1% (H. Erdtman, 1944; G. Lindstedt, 1949, 1951; V. Plouvier, 1952/1953; M. Nilsson, 1956), în *Leguminosae* (1—2%), *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Magnoliaceae*, *Silenoideae* (V. Plouvier, 1949/50, 1952, 1956) şi în plante din alte familii. În total pinitolul a fost găsit în peste 300 de plante.

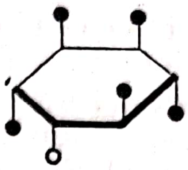
Prin tratarea pinitolului cu acid iodhidric se obţine (+)-inozitol şi ICH_3. Poziţia grupării metoxi în pinitol a rezultat din transformarea diizopropiliden-metil-derivatului în derivat dimetilat al acidului (—)-tartric (A. B. Anderson şi colab., 1952). Pinitolul nu este oxidat de către *Acetobacter suboxydans*.

(—)-Quebrachitolul (quebrachita) este un eter monometilic al (—)-inozitolului, izolat mai întîi din scoarţa de *Aspidosperma quebracho-blanco* (C. Tanret, 1889) şi găsit apoi în numeroase plante din alte familii, îndeosebi *Compositae*, *Aceraceae*, *Elcagnaceae*, *Sapinadaceae* şi altele

(E. Bourquelot şi colab., 1912, 1919; E. P. Clark, 1936; V. Plouvier, 1948—1953, 1961). Quebrachitolul se găseşte în diferitele plante în cantitate de 0,5—4%. În cantităţi mari quebrachitolul se acumulează în sucul lăptos rezidual de la fabricarea cauciucului din *Hevea brasiliensis* şi alte plante de cauciuc (A. W. K. de Yong, 1905; J. van Alphen, 1951).


(+)-Ononitol


Pinitol

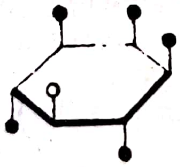

Quebrachitol

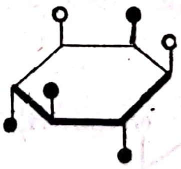
Quebrachitolul formează cu acetona un monoizopropilidenderivat. *Acetobacter suboxydans* nu oxidează quebrachitolul.

Sequoitolul (sequoita) este un eter monometilic al mezo-inozitolului găsit mai întîi în lemnul de *Sequoia sempervirens* (E. C. Scherrard şi E. F. Kurth, 1928/29) şi apoi şi în alte *Pinaceae*, ca *Pinus lambertiana* (C. E. Ballou şi A. B. Anderson, 1953), *Pinus montana* (M. Nilson, 1956), cît şi în *Taxus baccata* (F. E. King şi colab., 1952) şi în *Macrozamia riedlei* (N. V. Riggs, 1949).

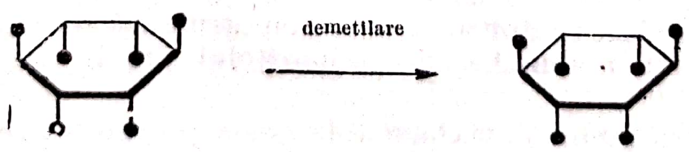
În apă şi alcool sequoitolul este mai greu solubil decît pinitolul cu care este izomer şi de care este însoţit îndeosebi în *Sequoia sempervirens*.

Dambonitolul (dambonita) este eter dimetilic al mezo-inozitolului găsit alături de bornesitol în cauciuc (A. Girard, 1868) şi în sucul lăptos de *Castilloa elastica* (C. O. Weber, 1903), *Melaboeai* (plantă de cauciuc din Sumatra) (A. W. K. de Yong, 1908), *Dyera lowii* şi *costulata* (A. J. Comollo şi A. K. Kiang, 1953) şi *Trachelospermum jasminoides* (V. Plouvier, 1961). Poziţia exactă a grupărilor metoxi a putut fi precizată abia în timpul din urmă (A. K. Kiang şi K. H. Loke, 1956).


Sequoitol


Dambonitol

Din lemnul de *Phyllocladus trichomanoides* a fost izolat 1-O-metil-mucoinozitol care trece prin demetilare în mucoinozitol (S. K. Adhikari şi colab., 1962)



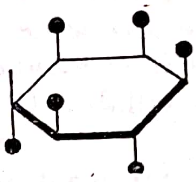
1-O-Metil-mucoinozitol Mucoinozitol

În polenul de *Pinus montana* au fost găsiţi mai mulţi ciclitoli şi eteri metilici, ca mezo-inozitol, sequoitol şi pinitol, cît şi o serie de glucide simple, ca D-glucoză, D-fructoză şi zaharoză (M. Nilsson, 1956).

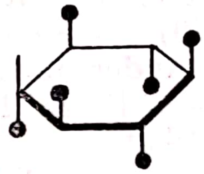
Metil-ciclitoli. Se cunosc doi derivaţi metilaţi ai inozitolilor, laminitolul şi metilitolul.

Laminitolul este un metil-mezo-inozitol, ce se găseşte în cantitate mică în algele brune *Laminaria cloustoni*, *Fucus spiralis* şi *Desmarestia aculeata* şi în algele roşii *Porphyra umbilicalis* şi *Gelidium cartilagineum* (B. Lindberg şi colab., 1954—1959; Th. Posternak şi I. G. Falbriard, 1960).

Metilitolul este un metil-scilitol izolat mai întîi în scoicile *Mytilus edulis* (B. C. P. Iansen, 1913; D. Ackermann, 1921; R. J. Daniel şi W. Doran, 1926; Th. Posternak, 1944). Mai recent s-a găsit că metilitolul însoţeşte laminitolul în algele roşii *Polyriphonia fastigrata* (B. Lindberg şi B. Wickberg, 1959).



Laminitol

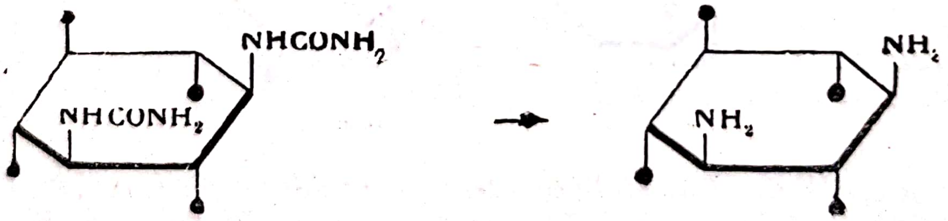


Metilitol

Metilitolul formează un hexaacetat, cu p.t. 180—181 °C.

Amino-ciclitoli. Printre produşii de degradare ai unor antibiotice s-au identificat amino-ciclitoli, numiţi inozamine, ce pot fi consideraţi ca derivînd de la inozitoli.

Streptamina este un diamino-didesoxi-scilitol, obţinut prin degradarea antibioticului streptomicina (R. U. Lemieux şi M. L. Wolfrom, 1948). Streptamina ia naştere din componenta streptomicinei, numită streptidina

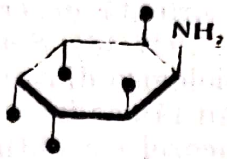


Streptidină Streptamină

Prin degradarea altor antibiotice cu structură încă incomplet precizată s-a obţinut **amino-desoxi-neo-inozitolul** (J. B. Patrick şi colab., 1956).

Inozamine (aminodesoxiinozitoli) s-au preparat prin hidrogenarea oximelor şi a fenilhidrazonelor inozozelor (H. E. Carter şi colab., 1948;

R. C. Anderson şi A. H. Lardy, 1950), din anhidroinozitoli prin deschiderea ciclului epoxidic cu amoniac (R. C. Anderson, 1956; Allen, 1957)



Amino-desoxi-neo-inozitol

şi prin acţiunea amoniacului asupra bromdesoxiinozitolilor (M. L. Wolfrom şi colab., 1957).

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ŞI DOZARE

Ciclitolii se extrag din materialul vegetal cu apă, alcool sau acetonă, de obicei la fierbere, mai rar la rece. Alte substanţe extrase pot fi precipitate cu $Ca(OH)_2$ în soluţie fierbinte. În filtratul răcit cristalizează în unele cazuri ciclitolul, de cele mai multe ori este însă necesară precipitarea ciclitolului cu acetat bazic de plumb în mediu amoniacal şi descompunerea precipitatului prin tratare cu H_2S. Din filtratul concentrat separă ciclitolul prin cristalizare. În cazul cînd sînt prezenţi mai mulţi ciclitoli, separarea se face prin metoda cromatografiei pe hîrtie (D. H. Smith şi F. G. Clark, 1952; C. E. Ballou şi A. B. Anderson, 1953).

Izolarea derivaţilor ciclitolilor necesită cîteodată aplicarea unor metode speciale. Fitina se extrage din materialul vegetal cu HCl diluat.

Inozitolii se pot identifica prin oxidare în acid rodizonic (v. p. 769) ce se recunoaşte prin coloraţia sărurilor sale (J. Scherer, 1855; M. Gallois, 1865; E. Salkovski, 1910; F. Fischler şi F. H. Kürten, 1932).

Dozarea ciclitolilor se face prin titrare cu periodat de potasiu în mediu acid (F. Rappaport şi colab., 1937; Th. Posternak, 1944) sau cu metaperiodat de sodiu şi arsenit de sodiu (M. H. M. Heggen şi J. E. Reith, 1950; S. I. Angyal şi C. E. McDonald, 1952) sau prin măsurarea volumului de CO_2 format în faza finală a oxidării (P. Fleury şi colab., 1945, 1947).

ROL FIZIOLOGIC

Exceptînd mezo-inozitolul, rolul ciclitolilor în plante este puţin cunoscut. Mezo-inozitolul stimulează creşterea plantelor (W. H. Schopfer şi D. Stetten, 1946; P. Fleury şi colab., 1951) şi activează biosinteza proteidelor şi a acidului ascorbic (N. K. Deviatnin, 1951; B. Sachidananda şi N. Nandi, 1951). Esterii fosforici ai mezo-inozitolului formează o rezervă de acid fosforic în plante şi constituie prin prezenţa lor în seminţele de cereale o importantă sursă de fosfor în alimentaţia omului.

Există relaţii biochimice între monoglucide, polioli aciclici, ciclitoli şi polifenoli, constatate de exemplu în frunzele de ceai şi de piersici, unde o injectare de D-glucoză, D-fructoză sau D-manoză determină sporirea conţinutului în mezo-inozitol, urmată de creşterea conţinutului în floroglucină (A. Cursanov şi colab., 1947/48). S-au întreprins numeroase încercări de confirmare a relaţiei biologice dintre glucide şi inozitoli prin ciclizarea hexozelor *in vitro*, care au rămas însă în general fără succes. Numai în cazul 6-desoxi-6-nitro-D-glucozei s-a obţinut prin ciclizare un amestec de desoxi-nitro-inozitoli (J. M. Grosschneitz şi H. O. L. Fischer, 1948).

*

Preparate de fitină şi de acid fitinic au fost folosite în farmacie drept concentrate de fosfor asimilabil.

Capitolul XIII

GLICOZIZI

Glicozizii constituie o numeroasă şi variată grupă de substanţe caracteristice plantelor, formaţi dintr-un component glucidic şi unul neglucidic, legaţi printr-o legătură de tip acetalic care le conferă caracterul hidrolizabil. Varietatea mare a acestor substanţe naturale se datoreşte componentului neglucidic, numit aglicon, care aparţine celor mai diferite clase de substanţe, de la alcooli şi fenoli mai simpli la derivaţi hidroxilaţi ai chinonelor, flavonoidelor, steroidelor şi alţii.

Glicozizii se găsesc răspîndiţi în toate organele plantei : frunze, flori, fructe, seminţe, rădăcini, scoarţă şi lemn.

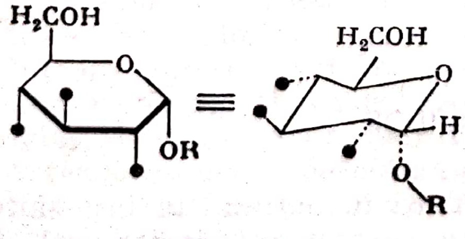
Ei pot fi extraşi cu apă sau alcool şi obţinuţi în stare cristalină, majoritatea fiind substanţe incolore, cu gust amar. Unii glicozizi constituie însă pigmenţi vegetali, solubili în sucul celular. Numeroşi glicozizi au acţiune fiziologică specifică asupra organismului animal, curativă sau nocivă, ceea ce explică utilizarea unora dintre ei încă din antichitate.

Prin hidroliză acidă sau enzimatică, glicozizii se desfac în una sau mai multe molecule de monoglucide sau oligoglucide şi un aglicon.

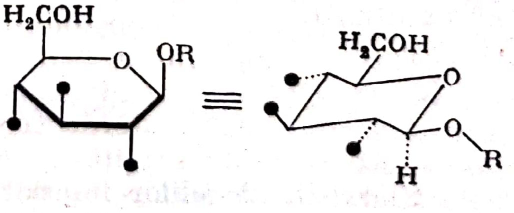
Pentru a indica glucida de la care derivă un glicozid se adaugă la denumirea glucidei sufixul ozid. De exemplu : glucozid, primverozid etc.

Agliconul este legat de glucidă printro legătură C—O—C, care a luat naştere dintr-o grupare hidroxilică alcoolică sau fenolică aparţinînd agliconului şi gruparea hidroxilică semiacetalică (hidroxil glicozidic) a glucidei, formîndu-se astfel un acetal, care poartă numele de O-glicozid.

După cum gruparea hidroxilică semiacetalică aparţine formei α sau β (vol. I, p. 24), există α-glicozizi şi β-glicozizi



α-Glucozid



β-Glucozid

Într-un sens mai larg, grupa glicozizilor cuprinde şi alte substanţe cu structură heterozidică, în care un component neglucidic este legat tot de C_1 al restului de glucidă, dar altfel decît la glicozizii cu legătură C—O—C. Astfel, pe lîngă O-glicozizi, se cunosc S-glicozizi, C-glicozizi şi N-glicozizi.

S-Glicozizii se caracterizează prin legătură C—S—C şi sînt reprezentaţi în natură prin aşa-numiţii glicozizi cu sulf sau tio-glicozizi.

C-Glicozizii naturali sînt substanţe rar întîlnite caracterizate prin legătură C—C. Ei nu constituie o clasă aparte întrucît componentul neglucidic aparţine grupelor obişnuite de agliconi cum sînt flavonele, xantonele şi chinonele. C-Glicozizii sînt trataţi în cele ce urmează împreună cu O-glicozizii înrudiţi, de care se deosebesc prin caracterul nehidrolizabil.

N-Glicozizii cuprind un număr mare de compuşi naturali de importanţă biologică deosebită, cum sînt nucleotidele, acizii nucleici şi alte substanţe în care restul glucidic se leagă prin C_1 de un atom de azot al componentului neglucidic (vol. I, p. 493).

CLASIFICARE

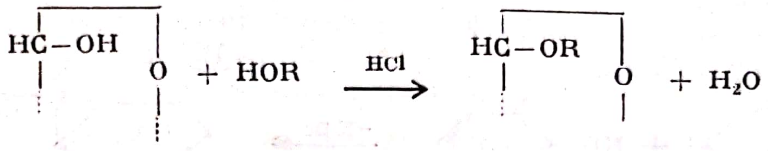
Glicozizii se pot clasifica, în general, după componentul glucidic sau după aglicon. Glicozizii naturali se grupează după natura agliconului în: glicozizi ai alcoolilor şi fenolilor, glicozizi ai chinonelor, glicozizi cianogeni şi alţi glicozizi cu azot, glicozizi cu sulf, glicozizi ai xantonelor, glicozizi ai cumarinelor şi ai altor compuşi heterociclici oxigenaţi, glicozizi ai lignanilor, glicozizi flavonoidici, glicozizi steroidici. Unele din aceste grupe cuprind un număr foarte mare de glicozizi, altele sînt formate dintr-un număr relativ restrîns de reprezentanţi.

De multe ori agliconul se găseşte în aceeaşi plantă nu numai sub formă de glicozid ci şi liber. Alteori substanţe îndeaproape înrudite cu agliconii unor glicozizi au fost găsite numai libere, dar sînt bănuite a exista şi sub formă de glicozizi. Pentru a păstra unitatea de prezentare a diferitelor substanţe întîlnite în plante, sînt tratate în cadrul unor grupe de glicozizi şi celelalte substanţe ce aparţin familiei agliconului, de exemplu xantonele şi flavonoidele.

Ţinînd seama de faptul că în timpul din urmă s-au descoperit numeroşi noi glicozizi, se poate afirma că această clasă de substanţe face parte, alături de terpenoide şi alcaloizi, din acele familii de substanţe din regnul vegetal, care se caracterizează printr-un număr deosebit de mare de reprezentanţi.

SINTEZA GLICOZIZILOR

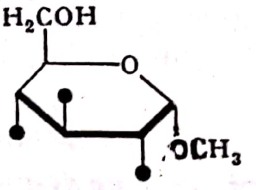
Glicozizii alcoolilor inferiori, rar întîlniţi în natură, au fost sintetizaţi din glucidă şi alcool anhidru în prezenţa unui catalizator acid, de obicei acidul clorhidric gazos în cantitate de 1—3% (E. Fischer, 1893, 1914). Alcoolul eterifică hidroxilul semiacetalic al glucidei



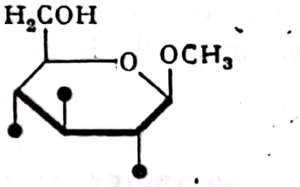
În această reacţie rezultă un amestec de α- şi β-furanozid sau piranozid. Prin substituirea atomului de hidrogen de la hidroxilul semiacetalic molecula este stabilizată într-una din formele izomere α sau β din care cauză glicozizii nu mai pot prezenta fenomenul de mutarotaţie (vol. I, p. 24).

Dacă se lucrează la temperatura camerei se obţine în cantitate mare furanozidul. Prepararea piranozidului necesită temperaturi mai ridicate.

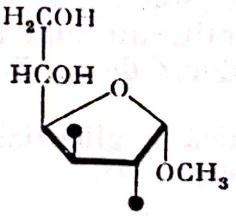
Din D-glucoză şi alcool metilic se obţin astfel 4 glicozizi izomeri



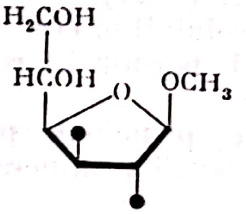
α-Metil-D-glucopiranozid
p.t. 160°C; $[\alpha]_D^{20}$ + 158,9° (apă)



β-Metil-D-glucopiranozid
p.t. 105°C; $[\alpha]_D^{20}$ − 34,2° (apă)



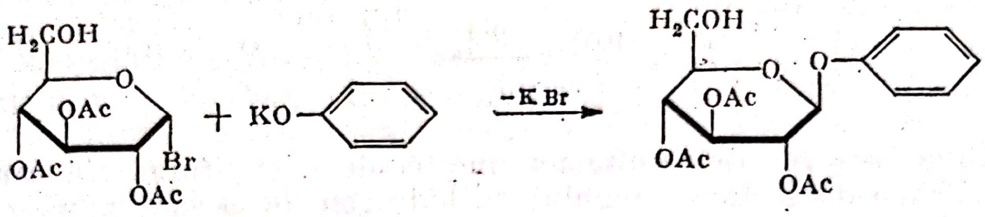
α-Metil-D-glucofuranozid
p.t. 62—3°C; $[\alpha]_D^{20}$ + 118° (apă)



β-Metil-D-glucofuranozid
sirop; $[\alpha]_D^{20}$ −77°C (apă)

S-au putut sintetiza pe această cale şi glicozizi ai alcoolului etilic, propilic, izopropilic şi benzilic.

Pentru sinteza glicozizilor alcoolilor superiori sau a glicozizilor naturali se foloseşte metoda cu α-acetobromglucidă; se lucrează de obicei într-un solvent inert (benzen, dioxan etc.) în prezenţă de carbonat de argint (Königs şi Knorr, 1901). În locul carbonatului de argint se poate folosi oxid de argint, hidroxid de sodiu, piridină, sau chinoleină. Adăugarea unui agent deshidratant, cum este sulfatul de magneziu anhidru, duce la mărirea randamentului. Datorită unei inversiuni Walden rezultă tetraacetil-β-glicozizi. Desacetilarea se realizează prin hidroliză bazică cu hidroxid de bariu sau carbonat acid de potasiu. În cazul sintezei glicozizilor fenolilor se lucrează cu aceto-brom-glucoză și fenoxid de potasiu



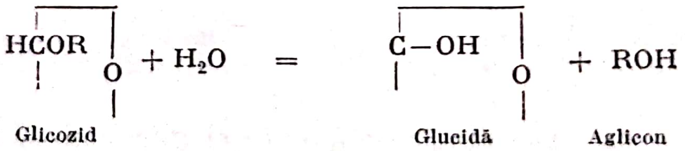
S-au elaborat și alte variante ale metodei Königs — Knorr de către G. Zemplén (1930), E. M. Montgomery (1942), E. Pacsu (1930).

Glicozizii alcoolilor inferiori s-au preparat și prin sinteze enzimatice. Sub acțiunea α-glicozidazei din drojdie sau a emulsinei din migdale amare asupra unei soluții apoase de D-glucoză și alcooli inferiori s-au obținut α-glucozizi respectiv β-glucozizi (E. Bourquelot 1913, C. N. Ionescu și I. Vintilescu, 1935). În mod asemănător s-a obținut α-metil-manozidul, prin acțiunea enzimei seminaza, din semințele germinate de lucernă asupra unei soluții de D-manoză în alcool metilic apos 10% (H. Hérissey, 1921).

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE

Glicozizii sînt substanțe cristaline incolore, sau colorate atunci cînd agliconul este colorat, optic active. Nu prezintă fenomenul de mutarotație (vol. I, p. 24). Majoritatea lor sînt solubili în apă, alcool sau acetonă și insolubili în eter. Glicozizii naturali sînt mai ales β-glicozizi. Spectrele în IR permit diferențierea glicozizilor α de cei β (M. Takahashi, 1955).

Hidroliza, principala proprietate chimică a glicozizilor, se petrece sub acțiunea acizilor minerali diluați sau enzimatic



$$\mathrm{HCOR}\ |\ \mathrm{O} + H_2O = \mathrm{C{-}OH}\ |\ \mathrm{O} + \mathrm{ROH}$$

Unii glicozizi ai steroidelor sînt rezistenți la hidroliză acidă. Cîteodată acidul acționează și asupra agliconului izomerizîndu-l, deshidratîndu-l sau chiar descompunîndu-l.

În plante glicozizii sînt însoțiți de enzimele specifice capabile să-i hidrolizeze. În mod practic pentru hidroliza unui β-glicozid se recurge la emulsină. Această β-glicozidază poate fi extrasă cu ușurință din sîmburi de migdale amare. Pentru hidroliza α-glicozizilor se poate folosi maltaza din drojdia de bere, care funcționează ca α-glicozidază.

Cu ajutorul hidrolizei enzimatice, glicozizii care derivă de la oligoglucide pot fi scindați într-o monoglucidă și într-un alt glicozid. Astfel de hidrolize parțiale se petrec și în țesutul vegetal, ceea ce explică prezența concomitentă a mai multor glicozizi ai aceluiași aglicon.

Alcooliza și acetonoliza sau chiar și hidrogenoliza pot fi folosite, în unele cazuri, cu mai mult succes decît hidroliza.

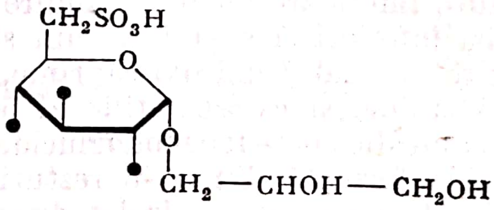
Celelalte proprietăți chimice ale glicozizilor sînt determinate de natura chimică a agliconului și sînt arătate la diferitele grupe de glicozizi.

GLICOZIZI AI ALCOOLILOR ȘI FENOLILOR

Numeroși alcooli și fenoli cu structură relativ simplă se găsesc în plante atît liberi (v. p. 1328) sau ca esteri (v. p. 1373), cît și sub formă de glicozizi.

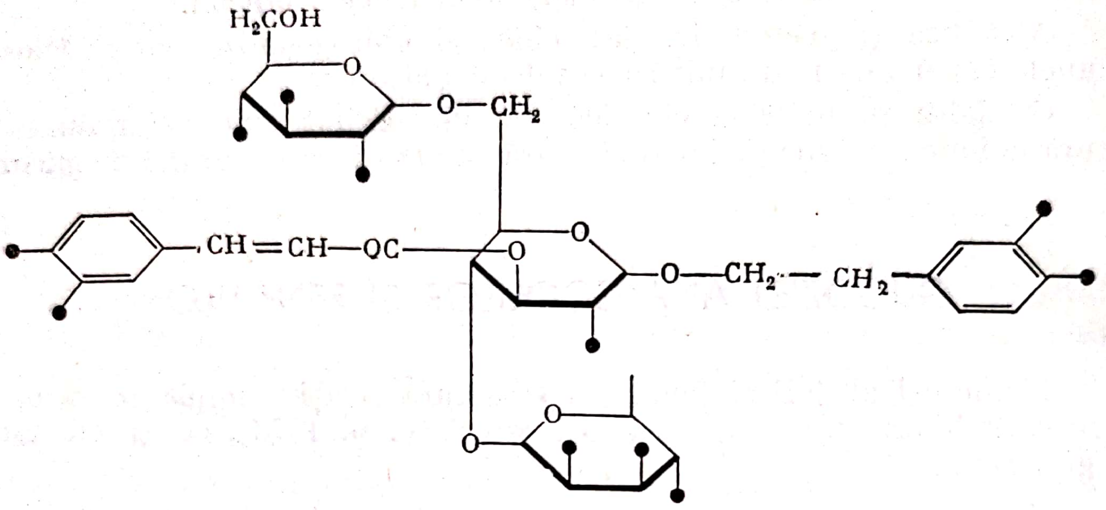
Glicozizi ai alcoolilor și anume cu alcooli inferiori nu au fost găsiți decît sporadic în natură; β-metil-D-glucozidul a fost izolat din frunze de *Dispacaceae*, iar α-etil-D-galactozidul și β-etil-primverozidul din specii de *Lupinus* respectiv din *Gaulteria procumbens*.

O răspîndire ceva mai largă o au glicozizii unor polialcooli. Astfel, din alge brune și roșii au fost izolați o serie de glicozizi ai glicerolului și manitolului. În țesuturi fotosintetizante s-au identificat glicozizi ai glicerolului cu componentul glucidic 6-sulfo-6-desoxi-glucoză, denumiți sulfoglicozilgliceride care constituie, probabil, produși de hidroliză ai glicolipidelor (vol. I, p. 413) (H. E. Carter și colab., 1956; J. F. G. M. Wintermans, 1960; H. Daniel și colab., 1961; M. Miyano și A. A. Benson, 1962). În sfecla de zahăr a fost găsit galactozidul mezoinozitolului.



6-Sulfo-6-deoxi-α-D-glucozid

Un număr restrîns de alcooli aromatici, cum sînt betuligenolul și alcoolul β-(3,4-dihidroxifenil)-etilic, au fost găsiți sub formă de glicozizi în scoarța, rădăcina și frunzele mai multor specii de plante. Echinachozidul, glicozidul alcoolului 3,4-dihidroxifenil-etilic, are componentul glucidic format din două molecule de D-glucoză și una de L-ramnoză. Prin hidroliză alcalină echinachozidul eliberează o moleculă de acid cafeic. Acidul cafeic esterifică gruparea hidroxilică de la C_2 sau C_3 din restul de glucoză legat direct de aglicon. Structura echinachozidului se poate reprezenta în felul următor (A. Stoll şi colab., 1950)

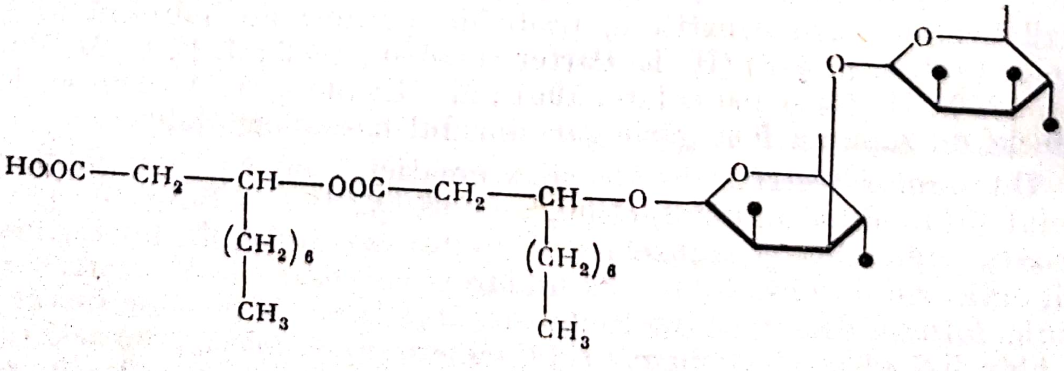


Echinachozid

Acest glicozid manifestă o slabă acţiune antibacteriană.

Din *Verbascum sinuatum* au fost izolaţi doi glicozizi, **verbascozidul** ($[\alpha]_D^{15}$ −85,0° metanol) şi **izoverbascozidul** ($[\alpha]_D^{15}$ −54,9° metanol), care eliberează prin hidroliză alcool β-(3,4-dihidroxifenil)-etilic, glucoză, ramnoză şi acid cafeic (M. L. Scarpati şi F. Delle Monache, 1963).

În anumite plante inferioare au o răspîndire ceva mai largă glicozizii unor hidroxi-acizi inferiori şi superiori cum sînt de exemplu acidul β-hidroxi-α-metil-butiric, acidul β-hidroxi-caprinic, acidul 10-hidroxi-palmitic denumit acid jalapinic şi esterul etilic al acidului 7,17-dihidroxi-behenic. Componentul glucidic poate fi o monoglucidă, D-glucoza sau L-ramnoza, sau o oligoglucidă formată din 2—5 resturi de monoglucide. Din mediul unei culturi de *Pseudomonas* s-a izolat diramnozidul acidului di-l-β-hidroxi-caprinic avînd următoarea structură



Diramnozidul acidului di-l-β-hidroxi-caprinic

În tabela 3 sînt înscrişi diferiţi reprezentanţi ai glicozizilor alcoolilor indicaţi mai sus precum şi glicozizii unor alcooli ciclici, care nu fac parte din nici una din grupele de glicozizi prezentaţi în introducere.

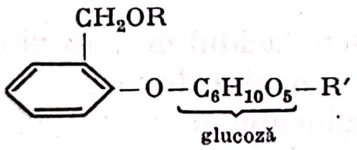
Glicozizi fenolici se găsesc mai ales în scoarţa arborilor, în lemn şi în frunze, jucînd se pare, datorită agliconului, un rol în rezistenţa ţesutului faţă de agenţii patogeni.

Cei mai simpli glicozizi fenolici sînt **arbutina** (β-D-glucozidul hidrochinonei) şi **metil-arbutina** (β-D-glucozidul O-metil-hidrochinonei). Arbutina şi metil-arbutina (homoarbutina) se găsesc de obicei împreună şi se separă una de alta destul de greu. Arbutina pură se poate extrage din *Personia salicina.*

Metoxi-hidrochinona se găseşte sub formă de β-D-glucozid în germenii de grîu, constituind o formă fiziologic inactivă. Prin hidroliză se eliberează treptat metoxi-hidrochinona, substanţă ce ia parte ca acceptor de oxigen în anumite etape ale procesului metabolic şi care, în concentraţie relativ mare, este toxică pentru plante.

Alcoolul salicilic şi aldehida salicilică constituie agliconii mai multor glicozizi (tabela 3).

Glicozizii alcoolului salicilic conţin, pe lîngă componenţii obişnuiţi, acid benzoic sau metoxibenzoic care esterifică fie glucida, fie agliconul. Structura principalilor glicozizi ai alcoolului salicilic poate fi reprezentată schematic în felul următor



Salicină R, $R' = H$
Populină $R = H$, $R' = CO.C_6H_5$
Glicosmină $R = H$, $R' = CO.C_6H_3(OCH_3)_2$
Salicilpopulină $R = CO.C_6H_4OH$, $R' = CO.C_6H_5$

Aldehida salicilică şi alţi aldofenoli, precum şi o serie de cetofenoli ce derivă de la acetofenonă se găsesc sub formă de β-D-monoglucozizi.

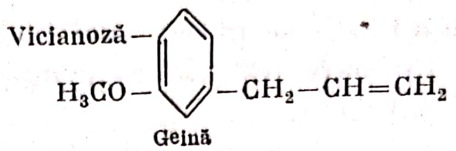
Acidul salicilic şi alţi acizi hidroxibenzoici participă sub formă de esteri la constituţia diferiţilor glicozizi avînd drept component glucidic D-glucoza, primveroza sau vicianoza (v. vol. I, p. 91).

Un număr mai mare de glicozizi fenolici derivă însă de la fenil-propenă. Aceşti agliconi fenolici fac parte din numeroasele substanţe naturale caracterizate prin scheletul carbonic C_6-C_3.

Tot în grupa glicozizilor fenolici vor fi cuprinşi şi glicozizii cu agliconii de tip dihidrochalconic înrudiţi cu flavonoidele.

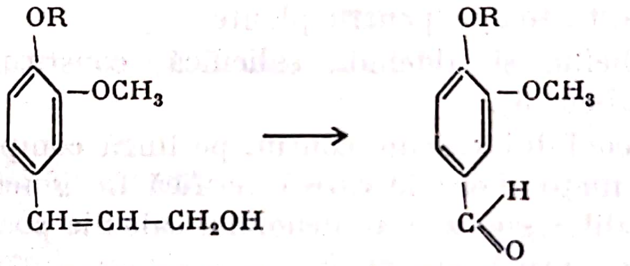
Glicozizii fenil-propenici derivă de la alilfenol sau de la alcoolul p-hidroxicinamic şi de la acizii cumarici.

Geina este vicianozidul eugenolului (p-alil-o-metoxi-fenolul)



Geină

Coniferina şi siringina sînt β-D-glucozizii alcoolului coniferilic şi siringic, derivaţi metoxilaţi ai alcoolului p-hidroxicinamic. Aceşti glicozizi se găsesc în sucul cumbial şi au un rol în biosinteza ligninelor. Prin oxidarea coniferinei cu acid cromic s-a obţinut aveneina, glucozidul vanilinei, conform următoarei reacţii

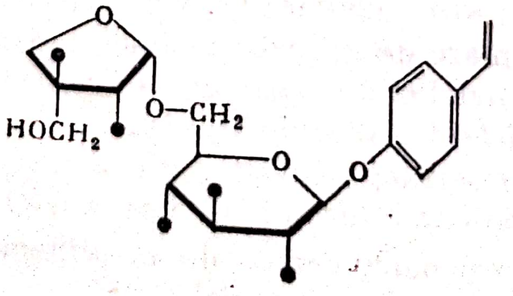


Alcool coniferilic, R=H
Coniferină, R=glucozil

Vanilină, R=H
Aveneină, R = glucozil

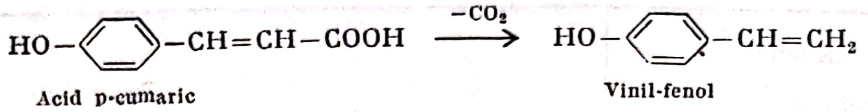
Acizii o- şi p-cumaric precum şi acidul cafeic (acidul m-hidroxi-p-cumaric) constituie agliconii mai multor glicozizi cum sînt de exemplu melilotozidul, linocinamarina şi alţii. Componentul glucidic al acestor glicozizi este D-glucoza şi în cazuri izolate D-fructoza şi rutinoza.

Vinil-fenolul este un tip nou de aglicon, obţinut prin hidroliza furcatinei; se eliberează şi D-glucoză şi apioză, glucidă ce ia parte numai rareori la constituţia glicozizilor. Formula probabilă a furcatinei este următoarea (S. Hattori şi H. Imaseki, 1959).



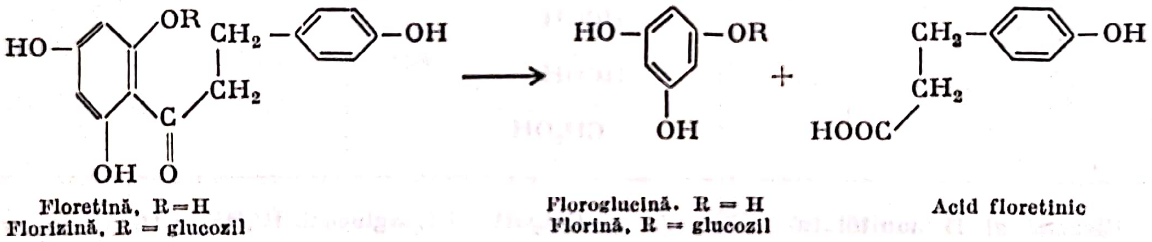
Furcatină

Vinil-fenolul se formează *in vivo* probabil printr-un proces de decarboxilare a acidului p-cumaric și reprezintă împreună cu stirenul (v. p. 1296) singurii produși naturali de acest tip (P. Karrer și H. Schmid, 1945)



Glicozizii dihidrochalconici sînt tratați împreună cu glicozizii fenolici întrucît au aceeași răspîndire și proprietăți asemănătoare, deși datorită scheletului lor ($C_6—C_3—C_6$) dihidrochalconele aparțin flavonoidelor (v. p. 863).

Florizina a fost primul glicozid dihidrochalconic izolat din scoarța rădăcinei de măr (Koninck, 1835). Prin hidroliză cu emulsină, florizina se desface în floretină (p. t. 257°C) și D-glucoză. Supusă degradării cu alcalii florizina se transformă în florină (β-D-glucozidul floroglucinei) și acid floretinic



Atît florizina cît și florina produc glicozurie (diabet artificial sau florizinic) cînd sînt injectate la animale.

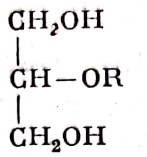
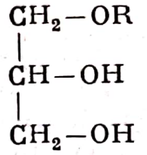
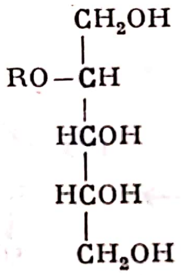
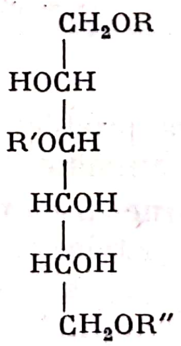
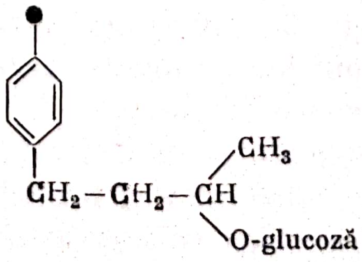
Pe baza cercetărilor moderne în care s-a utilizat cromatografia pe hîrtie, s-a constatat, contrar rezultatelor mai vechi ale lui Koninck, că florizina se găsește numai în specii de măr nu și de păr, cireș și prun (A. H. Wiliams, 1960). A fost cercetat cromatografic conținutul în florizină al scoarței și al frunzelor mai multor specii de *Malus* și astfel s-au pus în evidență în unele specii și alți glicozizi dihidro-chalconici cum este de exemplu glucozidul 3-hidroxifloretinei.

În tabela 3 sînt cuprinși principalii glicozizi fenolici cu agliconul aparținînd tipurilor de fenoli prezentați mai sus. Pe lîngă aceștia mai sînt înscriși și glicozizi fenolici de diferite alte tipuri: derivați ai stilbenului, tetralinei, benzotropolonei și alții.

Glicozizii alcoolilor și fenolilor se extrag cu alcool și după hidroliză acidă sau enzimatică se identifică alcoolul sau fenolul prin metode obișnuite în chimia analitică funcțională.

Tabela

Principalii glicozizi

Denumirea	Formula
Glicozizi ai alcoolilor *Glicozizi ai polialcoolilor* Glicozizi ai glicerolului : Floridozid, I Izofloridozid, II Floridozid-α-manozid, III	 $\begin{array}{l} CH_2OH \\ \mid \\ CH-OR \\ \mid \\ CH_2OH \end{array}$ I R = galactozil III R = galacto-manozil  $\begin{array}{l} CH_2-OR \\ \mid \\ CH-OH \\ \mid \\ CH_2-OH \end{array}$ II R=galactozil
Umbilicină (arabitolgalactozid)	 $\begin{array}{r} CH_2OH \\ \mid \\ RO-CH \\ \mid \\ HCOH \\ \mid \\ HCOH \\ \mid \\ CH_2OH \end{array}$ R=galactofuranozil
Glicozizi ai D-manitolului β-Glucozidul, I Di-β-glucozidul, II 3-Galactozidul, III 3-Glucozidul, IV Clavicepsina, V	 $\begin{array}{r} CH_2OR \\ \mid \\ HOCH \\ \mid \\ R'OCH \\ \mid \\ HCOH \\ \mid \\ HCOH \\ \mid \\ CH_2OR'' \end{array}$ I R=glucozil R′,R″ = H II R, R″=glucozil R′ = H III R′=galactofuranozil R, R″=H IV R′=glucopiranozil R, R″=H V, 2 resturi de glucoză în poziţie necunoscută
Glicozizi ai alcoolilor aromatici şi ciclici Betulozid (glucozidul betuligenolului)	

3

ai alcoolilor şi fenolilor

Proprietăţi fizice	Găsită în	Autori
I.p.t. 127—128°C $[\alpha]_D + 150 - +151°$ II. p.t. 134—135°C $[\alpha]_D + 152°$ (apă) III. monoacetatul p.t. 153—154°C $[\alpha]_D^{20} + 103$ (cloroform)	*Porphyra umbilicalis, Furcellaria fastigiata* şi alte alge roşii	H. Colin şi colab. (1930—1937); J. Augier şi M. L. du Merac (1954); B. Lindberg (1954/55); B. Wickberg (1956)
$[\alpha]_D - 80°$	*Umilicaria pustulata*	B. Lindberg şi colab. (1952, 1962)
I p.t. 141—142°C $[\alpha]_D^{20} - 18°$ (apă) II $[\alpha]_D^{20} - 14°$ (apă) III p.t. 161—163°C $[\alpha]_D - 64°$ (apă) IV p.t. 97—100°C $[\alpha]_D^{20} - 6°$ (apă) V p.t. 198°C $[\alpha]_D^{20} + 142,27°$	*Fucus vesiculosus* şi alte alge brune *Peltigera horisontalis* *Peltigera aphthosa* *Claviceps purpurea*	F. Marino-Zuco şi V. Pasquero (1911); J. Vintilescu şi colab. (1935); B. Lindberg şi colab. (1964); B. Lindberg şi colab. (1963); B. Lindberg (1953, 1955)
p.t. 190°C $[\alpha]_D^{18{,}5} - 44{,}3°$ (apă) agliconul: p.t. 81,5°C $[\alpha]_D^{18{,}5} - 18{,}4$ (etanol)	*Rhododendron chrysanthum, Betula alba* şi *platyphylla*	K. Archangelski (1901); A. Sosa (1933, 1942); Ki-M-Kim (1951)

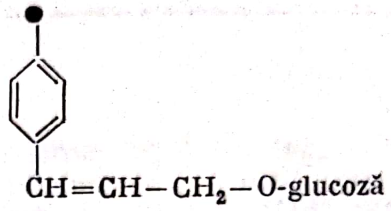
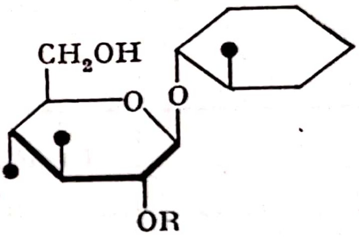
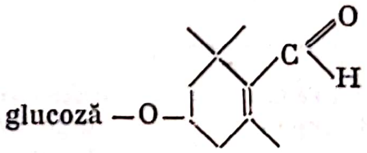
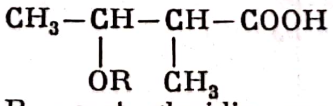
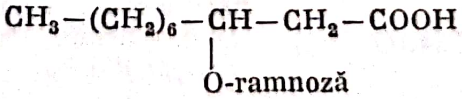
Denumirea	Formula
Triandrină	
Echinacozid	v. p. 790
Grandidentatină	 R = p.HO.C_6H_4–CH=CO– Grandidentina, R=H
Picrocrocină	
Galactozidul mezoinozitolului	Mezoinozitol (v. p. 776) poziţia restului glucidic neprecizată
Glicozizi ai hidroxiacizilor Glicozidul acidului β-hidroxi-α-metil butiric	 $CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$ R = rest glucidic, necercetat
Ramnozidul acidului l-β-hidroxicaprinic (I) şi diramnozidul acidului di-l-β-hidroxicaprinic (II)	 $CH_3-(CH_2)_6-\underset{\displaystyle \text{O-ramnoză}}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-COOH$ I II (v. p. 790)

Tabela 3 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
ace incolore p.t. 177—179°C $[\alpha]_D^{20}-60{,}5°$ (apă)	*Salix triandra*	H. Thieme (1963)
$[\alpha]_D^{20}-56{,}5°$ (apă)	*Echinacea angustifolia* (rădăcini)	A. Stoll şi colab. (1950)
p.t. 210—211°C $[\alpha]_D^{30}-66{,}3°$ (metanol) agliconul, grandidentol p.t. 94—95°C	*Populus grandidentata*	I. A. Pearl şi I. F. Darling (1962)
p.t. 156°C $[\alpha]_D^{20}-58°$ (apă) agliconul: $p.f._{0,001}$ 80—90°C $[\alpha]_D^{20}-87°$ (etanol)	*Crocus electus, sativus*	R. Kayser (1884); E. Winterstein şi J. Teleczky (1922); R. Kuhn şi A. Winterstein (1933)
p.t. 220—222°C $[\alpha]_D^{20}+135{,}6°$	sfeclă de zahăr	R. J. Brown şi R.F. Serro (1953)
	Pharbitis nil	Y. Asahina şi T. Shimidzu (1922)
agliconul: p.t. 46—48°C $[\alpha]_D^{20}-21°$ II: p.t. 86°C $[\alpha]_D-84°$ (cloroform)	*Pseudomonas pyocyanea* *Pseudomonas aeruginosa* (mediu de cultură)	S. Bergström şi colab. (1946) F. G. Jarvis şi M. J. Johnson (1949)

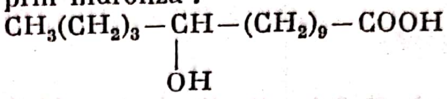
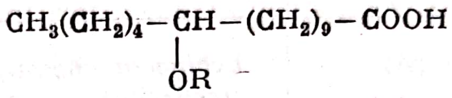
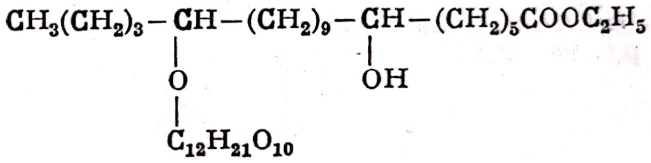
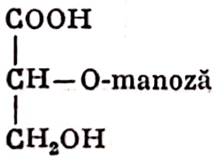
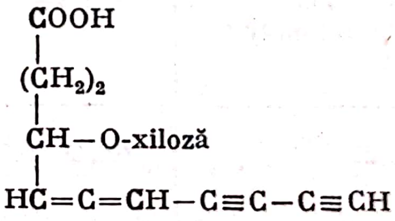
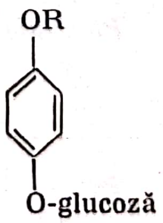
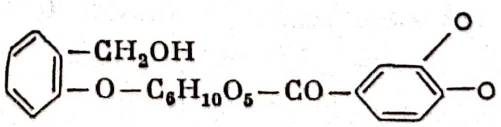
Denumirea	Formula
Acid convolvulic	prin hidroliză :  $CH_3(CH_2)_3-\underset{\substack{\vert\\ OH}}{CH}-(CH_2)_9-COOH$ Acid convolvulinolic şi 5 D-glucoză
Acid jalapinic	 $CH_3(CH_2)_4-\underset{\substack{\vert\\ OR}}{CH}-(CH_2)_9-COOH$ R = rest glucidic, necercetat
Miricatina A	 $CH_3(CH_2)_3-\underset{\substack{\vert\\ O\\ \vert\\ C_{12}H_{21}O_{10}}}{CH}-(CH_2)_9-\underset{\substack{\vert\\ OH}}{CH}-(CH_2)_5COOC_2H_5$
Manozidul acidului gliceric	 $\begin{array}{l}COOH\\ \vert\\ CH-O\text{-manoză}\\ \vert\\ CH_2OH\end{array}$
β-D-Xilozidul acidului nemotinic	 $\begin{array}{l}COOH\\ \vert\\ (CH_2)_2\\ \vert\\ CH-O\text{-xiloză}\\ \vert\\ HC=C=CH-C\equiv C-C\equiv CH\end{array}$
Glicozizi fenolici *Glicozizi ai fenolilor* Arbutină I (Arbutinozid, Ericalină) şi Metilarbutină II (Homoarbutină)	 I R = H II R = CH_3
Glicosmină (Veratroilsalicină)	

Tabela 3 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 150−155°C $[\alpha]_D$ −34,7° agliconul p.t. 50−51,5°C	răşina de *Ipomoea jalapa*	M. Höhnel (1896)
p.t. 66°C agliconul : p.t. 67−68°C	răşina de *Ipomoea orizabensis, Convolvulus scammonia*	W. Mayer (1855) ; F. Keller (1857) ; K. H. Bauer şi colab. (1934)
p.t. 117−118°C $[\alpha]_D$ −29,8° (etanol)	*Ipomoea muricata* (seminţe)	A. L. Misra şi J. D. Tewari (1952, 1955)
sarea de Na p.t. 255−270°C $[\alpha]_D^{18}$ + 106°	*Polysiphonia fastigiata, Vidalia volubilis* şi alte alge roşii	H. Colin şi J. Augier (1939) ; J. Lamure (1944) ; S. Murakami şi colab. (1954) ; J. Augier (1956)
	Baidiomiceta B-841	J. D. Bu'Lock şi H. Gregory (1960)
I p.t. 200°C $[\alpha]_D^{20}$ −64,3° II p.t. 192−193°C $[\alpha]_D^{20}$ −64,4° (apă)	*Arbutus uva-ursi* şi *unedo* (frunze, 2,5−3 %) *Vaccinium vitisidaea* (frunze, 4−9 %), *Saxifraga crassifolia, Pirola incarnata*	A. Kawalier (1852) ; H. Schiff (1881) ; A. R. Cicibaberi şi colab. (1930) ; P. A. Iahimov şi colab. (1936) ; H. Inouye şi colab. (1958)
p.t. 169°C $[\alpha]_D^{25}$ −36° (etanol)	*Glycosmis pentaphylla,* muguri şi frunze tinere	S. Dutt (1936)

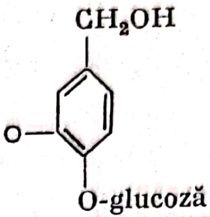
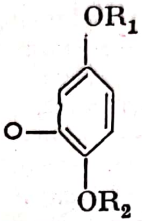
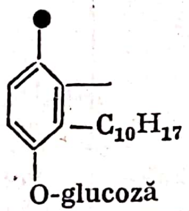
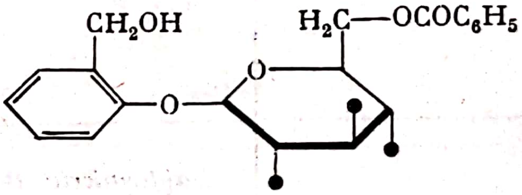
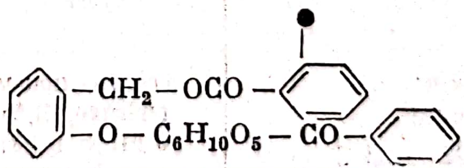
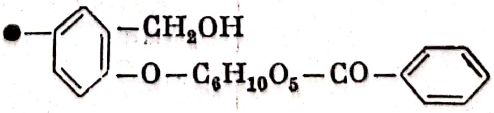
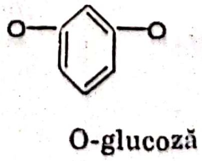
Denumirea	Formula
Glucozidul alcoolului vanilic	
Glucozidul metoxi-hidrochinonei	 $R_1 = H$ $R_2 =$ glucozil sau invers
Pirolatină	
Populină (Populozid, Monobenzoilsalicină)	
Salicină (Salicozid)	v. p. 791
Salicil populină (Salicil populozid)	
Salirepozid	
Taxicatină	

Tabela 3 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
ace din etanol p.t. 120°C	fructe verzi de vanilie	A. Goris (1924, 1947)
p.t. 202°C	germeni de grîu	H. L. Bungenberg de Jong şi colab. (1953)
ace din metanol p.t. 167°C $[\alpha]_{D}^{10}-31^{\circ}$	*Pirola japonica*	M. Tomita şi colab. (1953); H. Inouye şi Y. Miura (1953)
p.t. 180–183°C $[\alpha]_{D}^{21}-29^{\circ}$ (apă : acetonă, 1 : 4)	*Populus*, diferite specii (în scoarţă şi frunze)	Braconnot (1830); J. Rabaté (1935)
p.t. 201°C $[\alpha]_{D}^{20}-62{,}56^{\circ}$ (apă)	*Salix* şi *Populus*, diferite specii, *Viburnum prunifolium*	J. Rabaté (1935); T. Kariyone şi colab. (1951); H. K. Iwamoto şi colab. (1945)
p.t. 191°C $[\alpha]_{D}^{22}-15^{\circ}$ (etanol)	*Populus tremula*	C. Charaux şi J. Rabaté (1942)
p.t. 206–207°C $[\alpha]_{D}-37^{\circ}$ (piridină + acetonă)	*Salix repens* şi *purpurea*, *Xylosma apactis* (scoarţă)	M. Wattiez (1931) J. Rabaté (1935); S. Sakai şi colab. (1949); Y. Fukui (1955)
p.t. 170°C $[\alpha]_{D}^{20}-72^{\circ}$	*Taxus baccata* (ace)	Ch. Lefebvre (1907); K. W. Merz şi F. R. Preuss (1941)

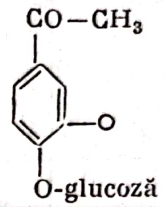
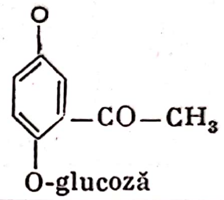
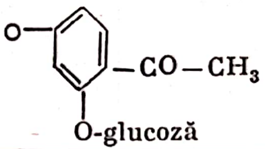
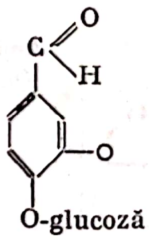
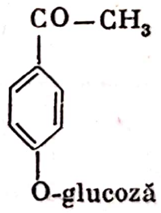
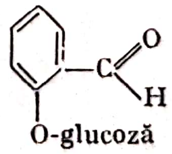
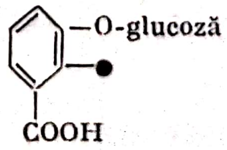
Denumirea	Formula
Glicozizi ai aldo- şi cetofenolilor Glucoacetovanilonă (Androsină)	 CO–CH3 O O-glucoză
Glucochinacetofenonă-O-metilată	 O CO–CH3 O-glucoză
Glucopeonol	 O CO–CH3 O-glucoză
Glucovanilină (Vanilozid)	 C O H O O-glucoză
Piceină (Piceozid, Salinigrină)	 CO–CH3 O-glucoză
Spireină	 C O H O-glucoză
Glicozizi ai acizilor hidroxibenzoici 3-Glucozidul acidului 2,3-dihidroxibenzoic	 O-glucoză ● COOH

Tabela 3 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 218—224°C	*Apocynum androsaemifolium* (rădăcini)	Ch. W. Moore (1909)
p.t. 139—140°C	*Primula acaulis* (rădăcini)	A. Goris şi H. Canal (1936)
	Paeonia arborea (rădăcini)	G. Péron (1911)
p.t. 188—192°C $[\alpha]_D^{20}$ —88,63° (apă)	*Avena sativa, Triticum repens, Vanilia planifolia*	O. de Rawton (1897); A. Goris (1924)
p.t. 194—196°C $[\alpha]_D$ —88,87 (apă)	*Salix cinerea, Pinus picea, Amelanchier vulgaris, Clerodendron trichotomum*	Jacoby (1890); M. Bridel şi colab. (1928/29); J. Rabaté (1935); S. Nonomura (1956)
	Spiraea kamtschatica	M. W. Beijerinck (1899)
	Vinca minor (frunze)	F. E. King şi colab. (1955)

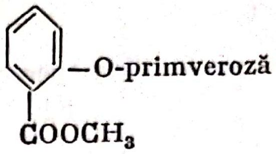
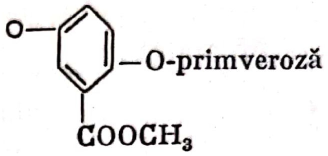
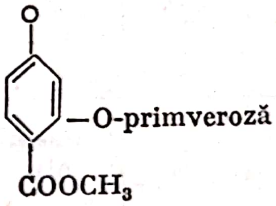
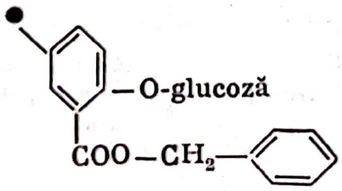
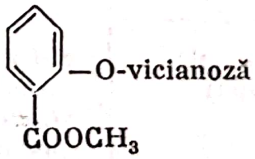
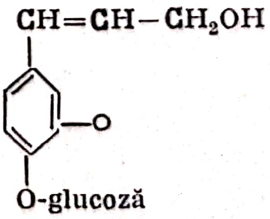
Denumirea	Formula
Monotropitozid (Monotropitină, Gaulterină)	 —O-primveroză COOCH₃
Primulaverină	 O— —O-primveroză COOCH₃
Primverină	 —O-primveroză COOCH₃
Trichocarpină	 —O-glucoză COO—CH₂— Agliconul, trichocarpinina
Violutozid	 —O-vicianoză COOCH₃
Glicozizi fenil-propenici Coniferină (Abietină, Laricină, Coniferozid)	 CH=CH—CH₂OH —O O-glucoză
Geină (Geozid)	v. p. 792

Tabela 3 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
prisme din acetonă p.t. 180°C $[\alpha]_D - 58,2$ (apă)	*Betula lenta, Monotropa hypopithys, Gaultheria procumbens și cumingiana, Ostryopsis davidiana*	A. Schneegans și J. E. Geroch (1894); M. Bridel (1923–1925); M. Yasue și T. Sasaki (1939); R. A. Paris și M. Pointet (1953).
ca pentahidrat p.t. 195–197°C $[\alpha]^{20}_D - 20°$ (apă)	*Primula officinalis* și *acaulis* (rădăcini)	A. Goris și colab. (1909, 1936); D. N. Chaudhury și colab. (1948)
p.t. 203–204°C $[\alpha]^{20}_D - 71,5°$ (apă)	*Primula officinalis, kewensis* și *viscosa* (rădăcini)	A. Goris și colab. (1909, 1913, 1945)
p.t. 134–136°C $[\alpha^{20}_D] - 46,3°$ (metanol) p.t. 105–106°C	*Populus candicans, trichocarpa*	H. L. Kloepping și G. J. M. Kerk (1951); V. Loeschcke și H. Francksen (1964)
cristale din acetonă + eter p.t. 168,5–173°C $[\alpha]^{20}_D - 36,2$ (apă)	*Viola cornuta* și *gracilis*	P. Picard (1926); A. Robertson și R. B. Waters (1932)
ace lucioase p.t. 185°C $[\alpha]^{20}_D - 70°$ (piridină)	Conifere dif. specii *Larix europaea*, *Fraxinus quadrongulata*, *Scorzonera hispanica*, sfeclă de zahăr și sparanghel	Th. Hartwig (1861); F. Tiemann și W. Haurmann (1874); E. O. Lippmann (1882–1892); V. Plouvier (1954)
p.t. 146–147°C $[\alpha]_D - 53...54,4°$ (apă)	*Geum urbanum* și alte specii de *Geum* (rizomi)	E. Bourquelot și H. Herissey (1905); H. Herissey și J. Cheymol (1925); R. Hegnauer (1953)

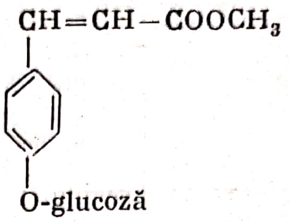
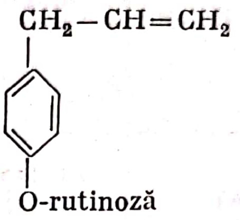
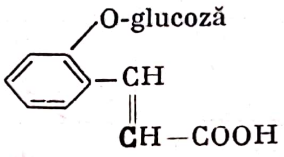
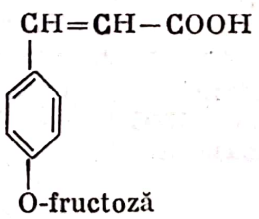
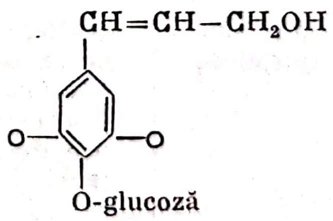
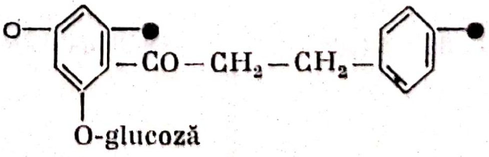
Denumirea	Formula
Linocinamarină	 CH=CH–COOCH$_3$ O-glucoză
Lusitanicozid	 CH$_2$–CH=CH$_2$ O-rutinoză
Melilotozid	 O-glucoză CH CH–COOH
Orobanchozid (Orobanchină)	prin hidroliză rezultă : acid cafeic D-glucoză L-ramnoză
Pajaneelină	 CH=CH–COOH O-fructoză
Siringină (Siringozid, Ligustrină)	 CH=CH–CH$_2$OH O-glucoză
Glicozizi dihidrochalconici Asebotozid (Asebotină)	 CO–CH$_2$–CH$_2$– O-glucoză

Tabela 3 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 167°C $[\alpha]_D^{27}-73°$ (metanol)	*Linum usitatissimum* (semințe)	H. Y. Klosterman și colab. (1954/55)
p.t. 187–188,5°C $[\alpha]_D^{18}-74°$ (apă)	*Prunus lusitanica*	H. Herissey (1932, 1934); G. Zemplén și A. Gerecs (1937)
p.t. 240–241°C $[\alpha]_D-60{,}9°$ (etanol 50 %)	*Melilotus altissima* și *arvensis* (flori)	C. Charaux (1925); J. Shinoda și M. Imaida (1934)
p.t. aprox. 160°C $[\alpha]_D-66°$ (apă)	*Orobanche rapum, minor* și *cruela*	M. Bridel și C. Charaux (1924/25)
p.t. 237–239°C $[\alpha]_D^{30}-173°$	*Pajanelia rheedii*	A. Kameswaramma și T. R. Seshadri (1947)
p.t. 191–192°C $[\alpha]_D-17{,}5\ldots18{,}5°$ (apă)	*Syringa vulgaris, Phyllyrea latifolia* și *decora, Forsythia suspenda, Paulownia tomentosa*; diferite specii de *Oleaceae, Lonicera* și *Fraxinus*	J. Vintilesco (1906/7); A. Kramer (1933); A. Sosa (1947); V. Plouvier (1948–1954)
p.t. 148°C $[\alpha]_D^{23}-46{,}7°$ (etanol) agliconul: p.t. 168°C	*Andromeda japonica, Kalmia latifolia* (frunze)	E. Bourquelot și A. Fichtenholz (1911/12); Sh. Murakawi și S. Takeuchi (1937); K. Tamura (1937)

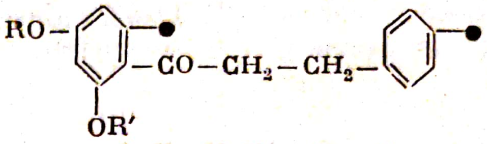
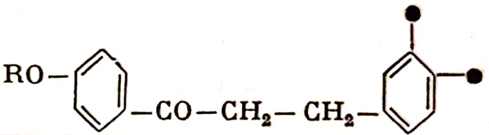
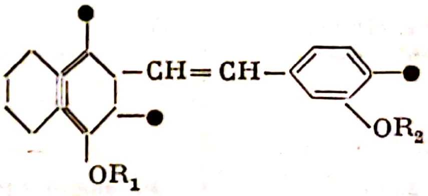
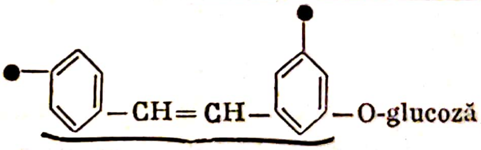
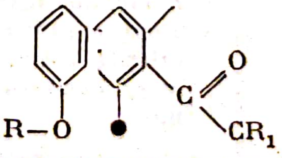
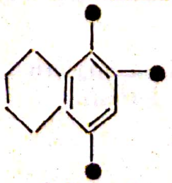
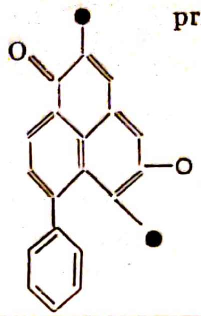
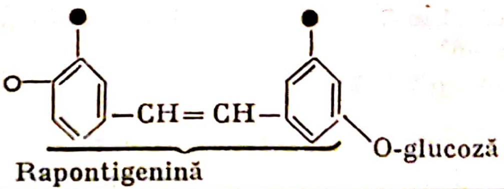
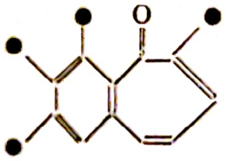
Denumirea	Formula
Florizina (I) şi un alt glucozid a floretinei (II)	 RO— —CO—CH$_2$—CH$_2$— OR' I : R=H, R'=glucozil II : R=glucozil R=H
Glicifilină	Ramnozidul floretinei (v. p. 793)
4'-Glucozidul 3-hidroxifloretinei	 RO— —CO—CH$_2$—CH$_2$—
Glicozizi fenolici de diferite tipuri Furcatină	v. p. 792
Glucozidul piceatanolului (Amestec de I şi II)	 —CH=CH— OR$_2$ OR$_1$ I : R$_1$=H, R$_2$=glucozil II : R$_1$=glucozil, R$_2$=H
Glucozidul 3,5,4'-trihidroxistilbenului	 —CH=CH— —O-glucoză Resveratrol
8-Glicozizi ai musizinei	 R=glucozil R=rutinozil
Glucozidul 1, 2, 4-trihidroxi-5, 6, 7,8-tetrahidronaftalinei	 Agliconul poziţia restului de glucoză neprecizată

Tabela 3 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
I, p. t. 170–171°C II, p.t. 166°C $[\alpha]_D^{20}$ –70°	I-diferite specii de *Malus*, *Kalmia angustifolia* II-*Malus trilobata*	L. Koninck (1835); F. Wessely și K. Sturm (1929); M. L. Jacobs și W. R. Lloyd (1939/40); D. Woodcock (1947); A. H. Williams (1960/ /61)
p.t. 175–180°C (desc.)	*Smilax glycyphylla* (frunze)	A. Wright și E. H. Rennié (1881); E. H. Rennié (1886)
p.t. 125–140°C $[\alpha]_D^{20}$ –58° agliconul : p.t. 232°C	*Malus sieboldii*	A. H. Williams (1961)
p.t. 158°C $[\alpha]_D^{17}$ –101,2° (apă)	*Viburnum frucatum, sieboldii, dilatatum* și alte specii de *Viburnum*	S. Hattori și H. Imascki (1959)
p.t. 226°C	pin	W. Grassmann și colab. (1958); H. Enders și F. Leppmeier (1961)
monohidrat p.t. 140°C anhidru p.t. 232°C $[\alpha]_D^{19}$ –66,0° (metanol) agliconul p.t. 264°C	*Eucalyptus wandoo* (lemn) și *sideroxylon* (frunze)	D. E. Hathway și J.T.W. Seakins (1960); M. Hasegawa (1962)
ace incolore p.t. 203–204°C $[\alpha]_D^{25}$ –119° (etanol)	*Rumex obtusifolius* *Dianella laevis*	R. E. Bowman și colab. (1963), R. G. Cooke și colab. (1961)
p.t. 207°C	pin	H. Enders și colab. (1961)

Denumirea	Formula
Hemocorină	prin hidroliză :  + celobioză
Raponticină (Ponticină)	
Glicozizi ai purpurogalinei	 poziția restului glucidic necercetat

GLICOZIZI AI CHINONELOR

Aproape toate chinonele vegetale conțin grupări fenolice sau alcoolice dar numai un număr restrîns s-au izolat sub formă de glicozizi. În multe cazuri acești glicozizi au agliconul chinonic în formă redusă. Prin hidroliză apare chinona, în urma unui proces de oxidare în contact cu aerul. În unele cazuri s-a constatat prezența simultană a glicozizilor sub formă redusă și oxidată. Glicozizii chinonici au aceiași răspîndire ca și chinonele (v. p. 1217).

Mulți glicozizi chinonici îndeosebi antraglicozizii constituie principiul activ al unor droguri sau plante medicinale, utilizate încă din antichitate. Coloranții vegetali alizarinici (v. p. 1222) se găsesc întotdeauna sub formă de glicozizi. În capitolul chinone, tabela 22 sînt prezentate principalele chinone vegetale, specificîndu-se felul (liber sau ca glicozid) în care se găsesc în plantele din care s-au izolat. În cele ce urmează se vor arăta constituția și proprietățile glicozizilor chinonici.

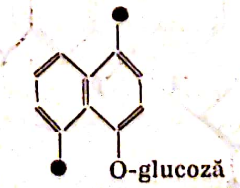
Tabela 3 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 263–264°C (desc.) agliconul p.t. 277–278°C (desc.)	*Haemodorum corymbosum* (rădăcină)	R. G. Cooke și W. Segal (1955); R. G. Cooke și colab. (1958)
p.t. 233–237°C (desc.) $[\alpha]^{25}_{D}$ −65,6° (acetonă) agliconul p.t. 184–187°C	*Rheum rhaponticum* și *emodi* (rădăcini), *Polygonum multiflorum* (rizomi), *Eucalyptus sideroxylon* (frunze)	M. Rujkowski (1930); M. G. Mohiuddin și M. C. T. Katti (1933); B. Siegfried (1944); K. Tsukida și M. Yokota (1954); M. Hasegawa(1962)
Purpurogalina p.t. 274–275°C	diferite gale	M. Nierenstein (1911); M. Nierenstein și A. Swanton (1944); D. Caunt și colab. (1960)

GLICOZIZI CU AGLICON BENZOCHINONIC ȘI NAFTOCHINONIC

Datorită ușurinței cu care are loc hidroliza acestor glicozizi nu s-a putut dovedi prezența lor în țesut decît în cîteva cazuri.

Muscarufina (v. p. 1232), pigmentul roșu din ciuperca otrăvitoare *Amanita muscaria*, se găsește sub forma unui glicozid, care nu a fost încă izolat și caracterizat. Juglona (v. p. 1219) izolată din coaja verde de nucă se găsește sub forma redusă, ca α-hidrojuglonă, legată β-glicozidic de D-glucoză (N. F. Hajes și R. H. Thomson, 1955). Prin triturarea cu nisip și apă a cojilor verzi de nucă se simte mirosul de juglonă. În extract s-a pus în evidență o fenoloxidază, care adăugată soluției glicozidului α-hidrojuglonei produce rapid oxidarea (se observă separarea cristalelor de juglonă H. W. Ruelius și A. Gauhe, 1951).



4-β-D-Glucozidul α-hidrojuglonei

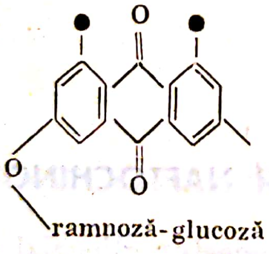
ANTRAGLICOZIZI

Prin antraglicozizi se înţeleg atît glicozizii cu aglicon atrachinonic cît şi cei cu aglicon redus de tip hidroxi-antronic şi diantronic. Aceşti glicozizi s-au izolat numai din cîteva familii de plante, ca de exemplu din *Polygonaceae*, *Leguminosae*, *Rubiaceae* şi *Liliaceae*, precum şi din ciuperci şi licheni. Datorită efectului curativ al unor droguri, cum sînt drogurile emodinice, unii antraglicozizi au fost utilizaţi încă din antichitate.

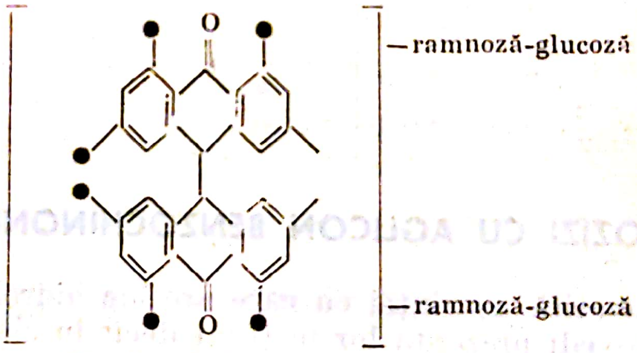
Stabilirea structurii acestor glicozizi, mai ales a formelor reduse, constituie o problemă numai parţial rezolvată. Unii din factorii care îngreunează cercetarea acestor glicozizi sînt: prezenţa simultană a glicozizilor cu aglicon redus şi oxidat, transformarea lor cu uşurinţă în decursul izolării şi iuţeala cu care se hidrolizează datorită glicozidazelor prezente în ţesut (R. Wasicky, 1915; M. Briedel şi C. Charaux, 1933—1935).

Glucidele participante au fost numai în unele cazuri identificate, acestea sînt: D-glucoza, L-ramnoza, D-xiloza şi rodozamina, o amino-glucidă. D-xiloza apare sub formă de primveroză.

Au fost izolaţi mai mulţi glicozizi emodinici, cum sînt **frangulozidul**, **frangularozidul**, **glucofrangulina**, **jesterina**, **policonina**, **ramnocatartiina** (tabela 4). Mai jos este dată structura glucofrangulinei şi a glucofrangulinei reduse.

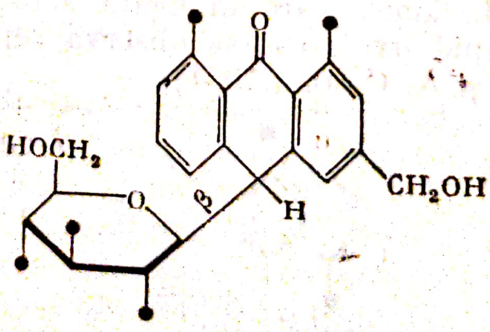


Glucofrangulină



Glucofrangulină-redusă

Barbaloina este un C-glicozid în care glucida, D-glucoza, se leagă la C_{10} prin legătură C—C de aloe-emodinantronă. Acest glicozid a fost obţinut şi prin sinteză din aloe-emodinantronă şi acetobromglucoză (H. Mühlemann, 1952, H. Böhme şi J. Bertram, 1955).



Barbaloină

Ceilalți antraglicozizi cu structură cunoscută cum sînt **acidul crisofanic**, glicozizii rubiadinei (**glucozidul rubiadinei** și **primverozidul rubiadinei**) și **morindinele** au agliconul oxidat. **Senozidele A** și **B** sînt D-glucozizii senidinelor A și B (diantrone).

Studii asupra raportului între forma redusă și oxidată a antraglicozizilor au arătat o variație atît în funcție de localizarea în organele plantei cît și în funcție de anotimp sau vîrsta plantei. De exemplu, în rizomii de *Rhamnus frangula* 55% din totalul antraglicozizilor se găsesc sub formă redusă, pe cînd în frunzele din apropierea solului 97%. Aceste valori s-au găsit primăvara, iar toamna pentru aceleași organe valorile corespunzătoare sînt 0,44 și 0,55% (W. Schmid, 1951). În fructele verzi de *Rhamnus cathartica* predomină forma redusă, iar pe măsură ce acestea se coc, scade conținutul în forma redusă și crește conținutul în forma oxidată. La coacere deplină are loc hidroliza antraglicozizilor cu formarea frangula-emodinei libere, oxidate (v. p. 1260).

Antraglicozizii sînt solubili în apă, alcool sau amestec de apă și alcool. În solvenți organici, de cele mai multe ori, sînt greu solubili.

Prin hidroliză acidă sau enzimatică separă antrachinona, greu solubilă. Hidroliza enzimatică se poate realiza cu glicozidazele specifice, uneori cu emulsina sau cu enzime animale din intestinul gros (W. Straub și E. Triendl, 1937). Hidroliza acidă se realizează cu HCl sau H_2SO_4 (5–10%). După poziția unde este fixat restul glucidic, hidroliza are loc într-un timp mai scurt sau mai îndelungat.

În tabela 4 sînt înscriși principalii antraglicozizi izolați din plante superioare și inferioare, la care li se cunoaște structura sau produșii lor de hidroliză.

Rolul fiziologic al antraglicozizilor este încă necunoscut. Se presupune că acționează ca acceptori de hidrogen (R. Wasicky, 1929).

Drogurile emodinice au acțiune iritantă asupra mucoaselor datorită eliberării, prin hidroliză în intestinul gros, a antronelor (W. Schmid, 1951/1952). Chinonele libere introduse în organism se elimină legate de acizi uronici, producînd o iritare a rinichiului (nefrită aloinică).

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Extragerea glicozizilor chinonici se face cu apă, alcool sau alcool apos. În unele cazuri s-a aplicat precipitarea lor din extract cu acetat de plumb (P. Casparis și R. Maedel, 1925–1927). Hidroliza acidă sau enzimatică separă agliconul chinonic, care se extrage apoi cu benzen. Datorită insolubilității agliconilor, aceștia pot precipita în decursul hidrolizei. În aceste cazuri se preferă hidroliza cu acid acetic glacial și eter sau HCl alcoolic (H. Auterhoff, 1951). Agliconul se identifică apoi prin transformare în acetil sau benzoil derivat sau prin diferite reacții caracteristice (v. p. 1225).

Dozarea necesită separarea glicozizilor de chinonele libere, iar după hidroliza glicozizilor se aplică metodele de dozare arătate la capitolul chinone (v. p. 1225).

În ceea ce privește întrebuințările practice drogurile emodinice figurează și în farmacopeele moderne, datorită acțiunii lor purgative și anticatartice.

Tabela 4

Principalii antraglicozizi izolați din plante superioare și inferioare

Denumirea	Felul glicozidului sau produșii de hidroliză *)	Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
Acid ruberitric	2-β-Primverozidul alizarinei	p.t. 270 °C	*Rubia tinctorum*	Rochleder (1851); E. Schunck și L. Marchlewski (1894); D. Richter (1936); G. Zemplén și R. Bognár (1939)
Barbaloină	v. p. 812	ace galbene p.t. 147 °C $[\alpha]_D -8{,}3°$	exsudatul de Aloe	T. Smith și H. Smith (1851); E. Gilson și J. L. Simonsen (1930); H. Mühlemann (1952)
Crisofaneină	β-D-Glucozidul acidului crisofanic	ace galbene p.t. 242–249 °C	*Rheum palmatum*, *Parmelia parietina*, *Rhamnus frangula*, *Rumex*, diferite specii	O. Hesse (1899); E. Gilson (1905); R. Takahashi (1925)
Frangularozid	Glicozid al emodinantronei, componentul glucidic neidentificat	prisme galbene p.t. 234 °C $[\alpha]_{5461} -219°$	*Rhamnus cathartica*	B. Bridel și C. Charaux (1930)
Frangulozid (Frangulină, Ramnoxantină)	Emodinramnozid	crist. portocalii p.t. 249 °C $[\alpha]_D -134{,}4°$ (acid acetic 80%)	*Rhamnus frangula* și *cathartica*	L. A. Büchner (1853); M. Bridel și C. Charaux (1930)
Galiosină	1-β-Primverozidul pseudopurpurinei	p.t. 100 °C	*Rubia tinctorum*, rădăcini proaspete	R. Hill și D. Richter (1936, 1937)
Glicocrisaronă	D-glucozidul crisaronei		*Rheum rhaponticum*	O. Hesse (1908)
Glicozidul aloeemodinei	8-β-D-glucozid	p.t. 223–224 °C	*Rheum palmatum*	L. Hörhammer și colab. (1964)
Glicozidul purpurinei	D-glucozid	p.t. 259 °C	*Rubia tinctorum*	A. G. Perkin și colab. (1928); R. Hill și D. Richter (1936)
Glucofrangulină	v. p. 812	p.t. 125 °C $[\alpha]_D^{20} -123{,}7$ (metanol)	*Rhamnus frangula* și *cathartica*	P. Casparis și R. Maeder (1925); O. Schindler (1946); H. Mühlemann (1955); H. Mühlemann și H. Schmid (1955)
Glucofrangulină redusă				

Glucozidul rubiadinei	3-β-D-glucozid	ace galbene p.t. 270–271 °C	*Rubia tinctorum*	E. Schunck şi L. Marchlewski (1894); E. T. Jones şi A. Robertson (1930)
Jesterină	prin hidroliză : emodină hexoză pentoză	p.t. 205–218 °C	*Rhamnus cathartica*	N. Krasovski (1908)
Morindine	6-Glucoramnozidul morindonei 6-Primverozidul morindonei	ace galbene portocalii p.t. 264,5 °C (desc.) $[\alpha]_D^{25}-90{,}9°$ (dioxan) p.t. 264 °C	*Coprosma australis* *Morinda persicifolia*	T. E. Thorpe şi T. H. Greenall (1888); A. G. Perkin (1908); J. L. Simonsen (1918); L. H. Briggs şi J. C. Dacre (1948)
Policonină	prin hidroliză : emodină D-glucoză	ace galbene p.t. 202 °C	*Polygonum cuspidatum*	A. G. Perkin (1895)
Primverozidul rubiadinei	3-Primverozid	p.t. 248–250 °C	*Galium verum* şi *mollugo*, probabil şi în *Rubia tinctorum*	R. Hill şi D. Richter (1936)
Ramnocatartiină	prin hidroliză : emodină ramnoză hexoză	p.t. 236 °C	*Rhamnus cathartica*, fructe	N. Krasovski şi colab. (1908)
Reocrisină	Glicozid al fiscionei $C_{22}H_{22}O_{10}$		*Rheum*, diferite specii	E. Gilson (1905)
Rodomicină A	prin hidroliză : β-rodomicinonă, rodozamină (dimetil aminoglucidă)		*Streptomyces purpurascens*	H. Brockmann şi E. Spohler (1955, 1961) H. Brockmann şi T. Waehneldt (1961)
Senozidul A şi B	A : 8,8′-bis-D-glucozidul senidinei A B : 8,8′-bis-D-glucozidul senidinei B	A : p.t. 200–240 °C $[\alpha]_D-147°$ (acetonă 70%) B: p.t. 180–186 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20}-100°$ (acetonă 70%)	*Cassia angustifolia* (frunze de Senna)	A. Stoll şi colab. (1941, 1949, 1950)

---

*) Structura şi proprietăţile agliconului, vezi tabela 22.

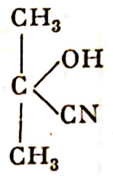
GLICOZIZI CU AZOT

Glicozizii cu azot se grupează în glicozizi cianogeni, pseudocianogeni şi alţi glicozizi cu azot. Tot din grupa glicozizilor cu azot fac parte şi glicoalcaloizii, care datorită scheletului steroidic al agliconului sînt trataţi la un loc cu glicozizii steroidici (v. p. 1164). N.-Glicozizii, după cum s-a mai arătat, fiind componenţi ai nucleotidelor şi ai acizilor nucleici nu sînt cuprinşi în acest capitol.

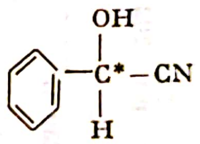
Caracteristic pentru glicozizii cianogeni este eliberarea de acid cianhidric prin hidroliză acidă sau enzimatică. Vaquelin (1803) a izolat pentru prima dată acid cianhidric din sîmburi de migdale amare şi de caise. Ulterior s-a constatat că acidul cianhidric rezultă în urma hidrolizei enzimatice a unor glicozizi.

Glicozizii cianogeni sînt destul de răspîndiţi în plantele superioare, mai cu seamă în seminţe, frunze şi scoarţă. Ei apar, mai frecvent, în *Rosaceae* şi *Leguminosae*, iar în mod izolat în multe alte familii.

Majoritatea glicozizilor cianogeni au ca aglicon o cianhidrină. Cei mai importanţi agliconi sînt cianhidrina acetonei şi cianhidrina benzaldehidei

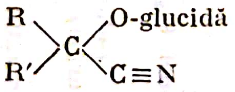


Cianhidrina acetonei



Cianhidrina benzaldehidei (nitrilul mandelic)

Întrucît cianhidrina benzaldehidei are un atom de carbon asimetric, prezintă doi izomeri optic activi şi o formă racemică. Glicozizii cianhidrinelor au următoarea formulă generală



Glicozid cianhidrinic

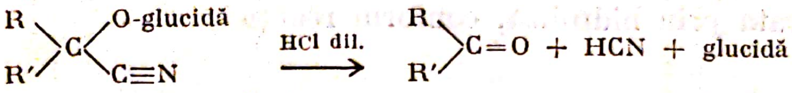
R = radical alchil sau aril
R′ = H sau radical alchil

D-glucoza, gentiobioza şi vicianoza sînt principalii componenţi glucidici.

Pe lîngă glicozizii cianhidrinelor mai există şi alţi glicozizi care eliberează acid cianhidric. Astfel este cazul lotusinei (v. p. 910), în care gruparea CN este legată de componentul glucidic, precum şi al hiptaginei şi karakinei. Aceştia din urmă împreună cu macrozamina sînt de fapt glicozizi pseudocianogeni, deoarece eliberarea acidului cianhidric are loc în alte condiţii.

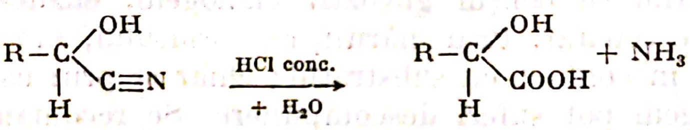
Glicozizii cianhidrinelor sînt solubili în apă şi acetat de etil, puţin solubili în etanol şi insolubili în eter de petrol. Datorită solubilităţii în acetat de etil ei pot fi separaţi de glucide. Din aceste soluţii prin adăugare de eter sau prin concentrare, separă cristale incolore, optic active, cu gust specific amar.

Prin hidroliză, cu acid clorhidric diluat, rezultă o aldehidă sau cetonă, acid cianhidric şi glucidă

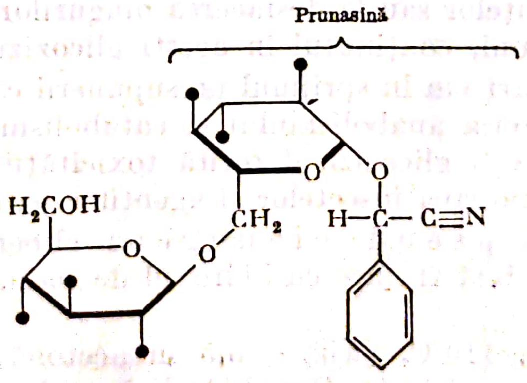


Toxicitatea migdalelor amare sau a altor produse vegetale care conţin glicozizi cianogeni, se datoreşte acidului cianhidric eliberat în urma acţiunii hidrolizante a acidului clorhidric din sucul gastric.

În urma acţiunii acidului clorhidric concentrat nu se eliberează acid cianhidric, ci rezultă un hidroxiacid şi amoniac, conform reacţiei



Hidroliza enzimatică cu emulsină duce la aceiaşi produşi ca şi hidroliza cu acid clorhidric diluat, deoarece emulsina conţine pe lîngă β-glicozidază şi hidroxinitrilază. Amigdalina, cel mai important glicozid cianogen, se desface prin hidroliză cu emulsină în aldehidă benzoică, acid cianhidric şi două molecule de D-glucoză. Prin hidroliza amigdalinei cu o enzimă conţinută în tubul digestiv al melcului, se separă biglucida gentiobioză. Dacă se acţionează cu o amigdalază, extrasă din ciuperci, are loc desfacerea unei singure molecule de D-glucoză, cu formarea monoglucozidului prunasina.

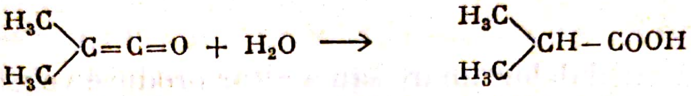


Amigdalină

La formarea amigdalinei participă izomerul D (—) al cianhidrinei aldehidei benzoice. Prin tratarea amigdalinei cu apă de barită se petrece o izomerizare şi se formează racematul, denumit izoamigdalina ($[\alpha]_D$—47,6).

Hidroliza cu amigdalază a izoamigdalinei are ca urmare formarea prulaurasinei, forma racemică a prunasinei.

O comportare deosebită la hidroliză o are acacipetalina, glicozidul cianhidrinei dimetil-cetenei; pe lîngă D-glucoză şi acid cianhidric, rezultă şi acid izobutiric, format în urma adiţiei unei molecule de apă la dimetilcetena eliberată prin hidroliză, conform reacţiei



$(H_3C)_2C{=}C{=}O + H_2O \longrightarrow (H_3C)_2CH-COOH$

Dimetilcetenă

Acid izobutiric

Diferiţii reprezentanţi ai glicozizilor cianhidrinelor sînt cuprinşi în tabela 5 începînd cu cei alchilici şi continuînd cu cei aromatici.

În ţesuturile ce conţin glicozizi cianogeni, enzimele specifice se găsesc localizate separat. Prin mărunţirea ţesutului, sau prin extragere, enzimele ajung în contact cu substratul; chiar şi prin uscarea plantelor glicozizii cianogeni pot suferi descompunere. Se recomandă ca plantele proaspete să fie mărunţite repede în prezenţă de apă sau etanol cu adaos de $CaCO_3$. Separarea este destul de dificilă, dar identificarea şi dozarea glicozizilor cianogeni este simplă. Prin reacţii de culoare se urmăreşte acidul cianhidric rezultat prin hidroliză. Se pot face şi determinări histochimice cu azotat mercuros; sub acţiunea acidului cianhidric rezultă cianură mercurică şi mercur metalic care apare în cîmpul microscopic ca un precipitat întunecat.

În urma unor analize cantitative s-a constatat că frunzele tinere au un conţinut mai ridicat în glicozizi cianogeni decît cele bătrîne. De asemenea nervurile frunzelor sînt mai bogate decît porţiunea dintre ele. La germinarea seminţelor sau la desfacerea mugurilor, precum şi în urma producerii unor leziuni, conţinutul în aceşti glicozizi creşte.

Aceste constatări vin în sprijinul presupunerii că glicozizii cianogeni se formează la periferia anabolismului şi catabolismului protidic (A. I. Ermakov, 1960). Aceşti glicozizi, datorită toxicităţii lor, apără organele în care se găsesc împotriva insectelor şi agenţilor patogeni.

Glicozizii pseudocianogeni eliberează acid cianhidric numai după o prealabilă tratare cu hidroxid de sodiu urmată de tratarea cu acid clorhidric.

Hiptagina (p.t. 110°C, $[\alpha]^{20}_{D}$ $+3{,}5$ în acetonă) a fost izolată din rădăcini de *Hiptage madablota*. Prin hidroliză se desface în D-glucoză şi acid hiptagenic (K. Gorter, 1921; C. L. Carter, 1944). **Karakina** (p.t. 122°C, $[\alpha]_{D} + 4{,}5$) a fost găsită în sîmburii de *Corynocarpus laevigata*. Prin hidroliză eliberează aceiaşi produşi ca şi hiptagina, cu care pare să fie identică. Acidul hiptagenic s-a dovedit a fi acidul β-nitro-propionic.

Tabela 5

Glicozizi cianogeni

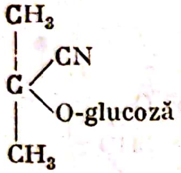
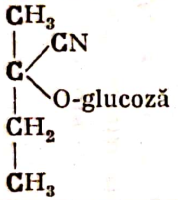
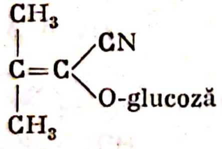
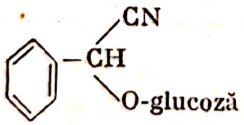
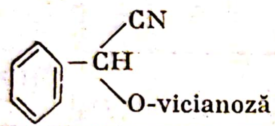
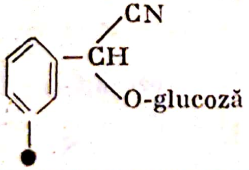
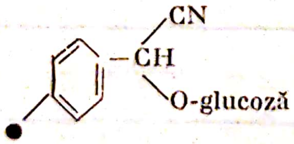
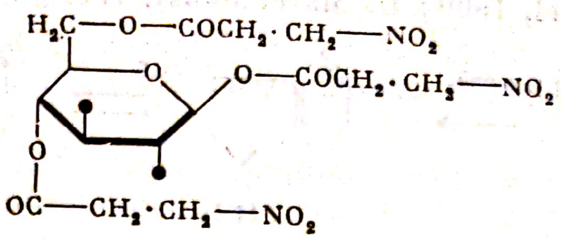
Denumirea	Formula	Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
Linamarină (Manihotoxină, Fascolunatină)		ace din etanol p.t. 141—142 °C $[\alpha]_D^{20}$ −28° (apă)	*Manihot utilissima*, *Linum usitatissimum* (seminţe), *Phaseolus lunatus* (frunze, rădăcină), *Hevea brasiliensis* (seminţe), *Trifolium repens* (frunze)	A. Jorissen şi E. Hairs (1891); A. J. Ermakov (1960); W. R. Dunstan şi colab. (1903, 1906); A. W. K. Jong (1909); K. Korter (1912); J. Melville şi B. W. Doak (1941); M. Lüdtke (1953)
Lotusaustralină		ace din acetat de etil, etanol sau eter p.t. 139 °C $[\alpha]_D^{20}$ −26,4° (apă)	*Lotus australis* şi *arabicus*, *Trifolium repens*	H. Finnemore şi colab. (1938); T. A. Henry (1939)
Acacipetalină		prisme din etanol şi eter p.t. 176,7 °C $[\alpha]_D^{26}$ −36,6° (apă)	*Acacia stolonifera* (frunze proaspete 0,1 %), *lasiopeta*	C. Rimington (1935)
Glucozizi ai benzaldehid-cianhidrinei *a*) Sambunigrină izomerul L (+)		ace lungi din acetat de etil p.t. 151—152 °C $[\alpha]$ −76,3° (acetat de etil)	*Sambucus nigra* (frunze), *Acacia glaucescens*, *cheelii*, *Ximenia americana*	Guignard (1905); E. Bourquelot şi E. Danjou (1905); H. Finnemore şi Ch. B. Cox (1930); H. Finnemore şi colab. (1938)
b) Prunasină izomerul D (−)		ace din cloroform p.t. 147—148 °C $[\alpha]_D^{20}$ −28° (apă)	*Prunus padus*, *serotia*, *macrophylla* şi *laurocerasus* (frunze şi scoarţă), *Linaria striata*, *Eremophila maculata*	H. Herissey (1907); F. B. Power şi Ch. W. Moore (1909, 1910); T. Kariyone şi G. Matsushina (1925); H. Herissey şi G. Dillemann (1944); H. Finnemore (1933)

Tabela 5 (continuare)

Denumirea	Formula	Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
c) Prulaurasină forma racemică		ace lungi din acetat de etil p.t. 122–123 °C $[\alpha]_D - 52{,}5$ (apă)	*Prunus laurocerasus*, *P. padus* (scoarță și frunze)	F. L. Winckler și E. Simon (1839); H. Herissey (1905–1907); V. Plouvier (1936)
Vicianină D (–)		ace din apă p.t. 160 °C $[\alpha]_D^{18} - 20{,}7°$	*Vicia angustifolia* (semințe, 0,9%)	G. Bertrand (1906–1910)
Amigdalină D (–)	v. p. 817	solzi din etanol diluat p.t. 214–215 °C $[\alpha]_D^{18} - 41°$	migdale amare, sîmburi de caise, prune, piersici, mere, pere, *Prunus padus* (frunze, flori și scoarță), *Eryobotrya japonica* (semințe), *Calocarpum mammosum*, *Persica vulgaris* (peste 2% în scoarță și 1% în frunze)	Robiquet și Boutron (1838); F. Wöhler și J. Liebig (1837); W. G. Boorsma (1905); G. S. Jamieson și R. S. Mc. Kinney (1931); J. Rabaté (1935); V. Plouvier (1935)
Zierină		cristale din acetat de etil + cloroform p.t. 153–156 °C $[\alpha]_D^{20} - 29{,}5°$	*Zieria laevigata*	H. Finnemore și J. M. Cooper (1937)
Dhurină (probabil identică cu filantina)	 tetraacetatul	foițe din apă, prisme, din etanol p.t. 200 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20} - 65°$ (etanol) p.t. 144 °C	*Sorghum vulgare* (plante tinere), *Phyllanthus gasstroemi* (scoarță), *Goodia latifolia* (frunze) conține un glucozid cu restul glucidic legat de OH fenolic (probabil)	W. R. Dunstan și T. A. Henry (1902); H. Finnemore și colab. (1937); H. Finnemore și D. K. Large (1937)

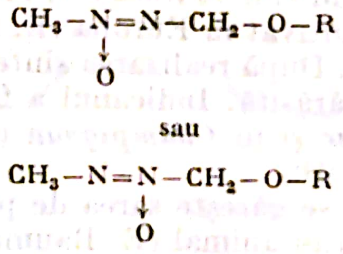
Structura probabilă a karakinei este (B. C. Aston şi T. E. Easterfield, 1903; M. St. Carrie, 1934; C. L. Carter, 1951):



Karakină

Hiptagina şi karakina sînt deci esteri ai D-glucozei.

Macrozamina (p.t. 199—200°C, $[\alpha]_D^{16}$ -70°, apă) este substanța toxică pentru animale care se găseşte în diferite specii de *Macrozamia*, în *Cycas media* şi *Bowenia serrata*. Hidroliza cu acid clorhidric a macrozaminei permite separarea glucidelor D-glucoză şi D-xiloză şi duce la descompunerea agliconului în azot, etanol şi aldehidă formică. Hidroliza cu emulsină a permis punerea în evidență a primverozei. Agliconul macrozaminei are probabil structura unui azoxiderivat (J. M. Cooper, 1940; N. V. Riggs şi colab., 1949, 1954; B. W. Langley şi colab., 1952).



$$CH_3-\underset{\substack{\downarrow\\ O}}{N}=N-CH_2-O-R$$

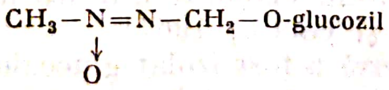
sau

$$CH_3-N=\underset{\substack{\downarrow\\ O}}{N}-CH_2-O-R$$

R = primverozil

Macrozamină

Cicasina (p.t. 144—145°C, $[\alpha]_D^{28}$ $-41{,}3^\circ$ apă) a fost extrasă din *Cycas revoluta* (N. V. Briggs, 1956; H. Matsumoto şi F. M. Strong, 1963). Proprietăţile acestui β-D-glucozid sînt asemănătoare cu ale macrozaminei. Prin reducerea cicasinei cu clorură stanoasă în acid clorhidric se obţine metil-amină, amoniac şi aldehidă formică. Hidroliza cu emulsină permite eliberarea D-glucozei dar nu şi a agliconului. Structura atribuită cicasinei este asemănătoare cu a macrozaminei (K. Nishida şi colab., 1955)

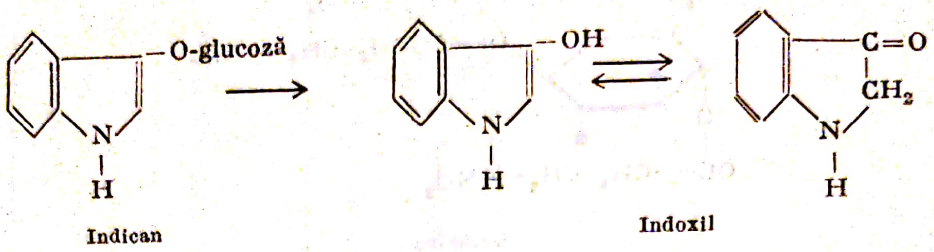


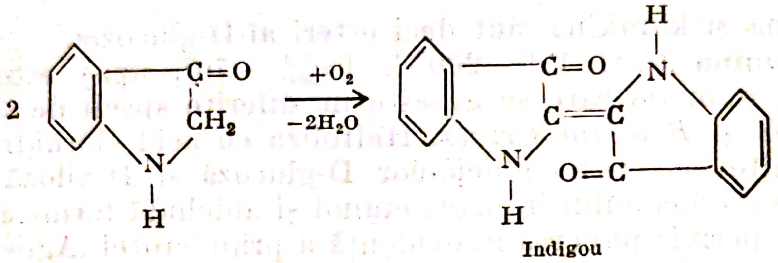
$$CH_3-\underset{\substack{\downarrow\\ O}}{N}=N-CH_2-O\text{-glucozil}$$

Cicasină

Pe lîngă glicozizii cianogeni şi pseudocianogeni se cunosc şi alţi glicozizi cu azot, cum sînt de exemplu antocianii cu azot (v. p. 888) indicanul şi glicozizii benzoxazinonici.

Unul dintre coloranţii vegetali cei mai importanţi, folosit încă din antichitate, este **indigoul.** Acest colorant se formează din glucozidul *indican*, prin oxidarea agliconului numit *indoxil*, eliberat în urma hidrolizei. Indoxilul, existent sub două forme tautomere, se autooxidează extrem de ușor, mai ales în mediu alcalin. Transformările care au loc sînt următoarele (Ch. Hazewinkel, 1900 ; L. Marchlewski, 1902)





Bogate în indican sînt anumite plante aparținînd genului *Indigofera*, originare din Indii, cum sînt *I. tinctoria, I. anil, I. disperma* și altele, precum și *Isatis tinctoria* cultivat în Europa (E. Schunk, 1879 ; A. G. Perkin și W. P. Bloxam, 1907). După realizarea sintezei indigoului, producerea indigoului natural a fost părăsită. Indicanul a fost găsit și în *Polygonum tinctorum*, flori de *Orchideae* și în *Champignon* (S. Hoogewerff și H. Ter. Meulen, 1900 ; M. Lowy, 1910).

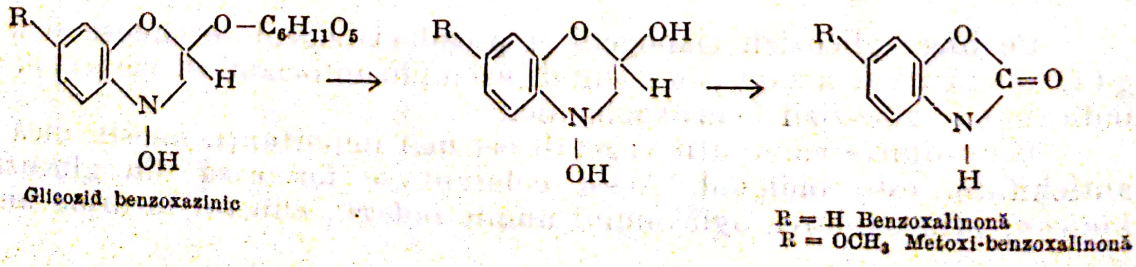
În urina mamiferelor se găsește sarea de potasiu a esterului sulfuric al indoxilului, numită indican animal (E. Baumann și F. Tiemann, 1879). Purpura antică, colorant izolat dintr-un melc (Murex brandaris), este 6,6-dibromindigou.

Indicanul vegetal se obține cristalizat cu trei molecule de apă (p.t. 57°C, iar anhidru p.t. 180°C, $[\alpha]_D^{15}$ −66,17°, apă). Este ușor solubil în apă, metanol, etanol și greu solubil în eter, cloroform și benzină.

Prin hidroliză acidă sau mai bine enzimatic se obține indoxilul, substanță galbenă cristalizată (p.t. 85°C), nestabilă și D-glucoză.

Prezența indicanului în țesutul vegetal poate fi ușor recunoscută prin apariția indigoului, care sublimează la încălzirea materialului vegetal proaspăt sau uscat. S-au elaborat diferite metode de identificare și dozare (W. P. Bloxam și colab., 1907).

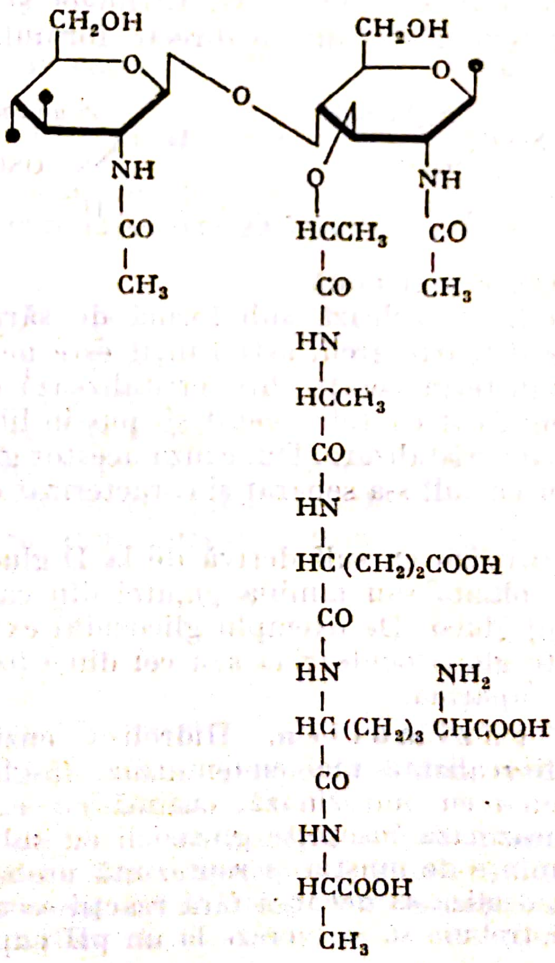
Din plantule de secară a fost izolat glucozidul 2,4-dihidroxi-1,4-benzoxazin-3-onei. La zdrobirea plantulelor, în urma unui proces enzimatic,



are loc hidroliza glicozidului urmată de transformarea agliconului în benzoxalinonă și acid formic, conform reacției de mai sus (A. I. Virtanen și P. K. Hietala, 1960).

Un alt glicozid benzoxazinic a fost izolat din plantule de grîu și porumb din care rezultă metoxi-benzoxalinona (E. Honkanen și A. I. Virtanen, 1961).

Pereții celulari ai bacteriilor conțin o rețea polimeră, numită mureină, a cărei unități structurale, muropeptidele, sînt constituite din combinații de tip glicozidic dintre o oligoglucidă azotată și o tetrapeptidă. Astfel muropeptida denumită „C_6" este formată dintr-o biglucidă constituită din acetil-glucozamină și acid acetil-muraminic, acesta din urmă fiind o combinație de tip glicozidic între acetil-glucozamină și acid lactic. Acidul acetil-muraminic este cuplat prin legătură peptidică cu o tetrapeptidă formată din resturi de L-alanină, acid D-glutamic, acid mezo-2,6-diaminopimelic și D-alanină. Formula acestei muropeptide se prezintă precum urmează (W. Weidel și colab. 1961 ; H. Pelzer, 1962) :



GLICOZIZI CU SULF

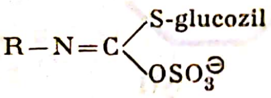
(glicozizi ai senevolilor, tioglicozizi)

Primul glicozid cu sulf găsit în plante a fost **sinigrina**, extrasă din semințele de muștar negru. Prin zdrobirea acestor semințe rezultă, în urma hidrolizei enzimatice, alil-senevol, substanță volatilă cu miros de muștar. Senevolii ($R-N=C=S$) sînt esteri ai acidului izotiocianic (v. p. 1666). Glicozizi cu proprietăți asemănătoare sinigrinei au fost găsiți mai ales în *Cruciferae*, *Liliaceae*, *Capparidaceae* și *Leguminosae*, localizați în semințe, rădăcini sau bulbi, rareori în frunze și flori.

Prezența glicozizilor cu sulf în țesuturile plantei conferă acestora un miros înțepător, iritant, caracteristic de muștar, hrean, ridiche etc., care se intensifică în urma zdrobirii țesutului. Senevolii, produșii de hidroliză enzimatică a acestor glicozizi, se găsesc în uleiul eteric izolat din aceste țesuturi.

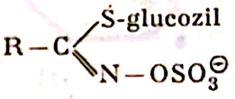
Prin hidroliza enzimatică a glicozizilor cu sulf rezultă pe lîngă senevol întotdeauna și D-glucoză și anionul sulfat.

J. Gadamer (1897) a atribuit acestor glicozizi formula generală I, acceptată pînă în anul 1956, cînd M. G. Ettlinger și A. J. Lundeen au propus pe baza unor degradări chimice directe formula II, adoptată în literatura de specialitate mai nouă.



$$R-N=C\begin{matrix}\diagup S\text{-glucozil}\\ \diagdown OSO_3^{\ominus}\end{matrix}$$

I



$$R-C\begin{matrix}\diagup S\text{-glucozil}\\ \diagdown\!\!\diagdown N-OSO_3^{\ominus}\end{matrix}$$

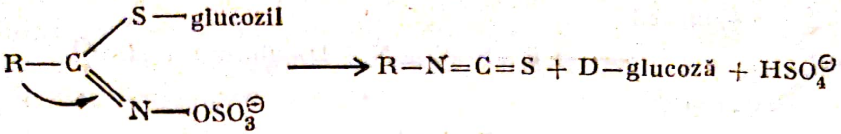
II

Glicozizii cu sulf se izolează sub formă de săruri de potasiu. Ei cristalizează în general foarte greu, astfel încît este nevoie să se recurgă la transformarea lor în tetraacetați, care cristalizează de obicei ca monohidrați. Glicozidul purificat ca tetraacetat și pus în libertate nu prezintă proprietăți mai bune de cristalizare. Din cauza acestor greutăți întîmpinate la izolarea glicozizilor cu sulf s-a separat și caracterizat de multe ori numai senevolul.

Întrucît toți glicozizii cu sulf derivă de la D-glucoză, ei sînt denumiți de obicei după planta sau familia plantei din care au fost extrași, adăugîndu-se prefixul gluco. De exemplu glicozidul extras din *Cochlearia officinalis* se numește glucocochlearina sau cel din *Cleome spinoza* și alte *Capparidaceae*, glucocaparina.

Hidroliza enzimatică. Hidroliza enzimatică a acestor glicozizi nu poate fi realizată nici cu emulsină (β-glicozidază), nici cu α-glicozidază, ci numai cu mirozinază, enzimă cu acțiune specifică de β-tioglucozidază. Mirozinaza însoțește glicozizii cu sulf în plante. Ea se poate obține din semințe de muștar și reprezintă probabil un amestec de enzime. Pentru ca hidroliza să decurgă fără reacții secundare, de descompunere a senevolului, trebuie să se lucreze la un pH cuprins între 6,5 și 7.

În decursul hidrolizei cu mirozinază are loc o transpoziţie (M. G. Ettlinger şi A. J. Lundeen, 1956), conform reacţiei



Senevolii rezultaţi în urma hidrolizei sînt saturaţi, nesaturaţi şi aromatici, iar unii conţin în moleculă încă un atom de sulf sub formă de tioeter, sulfoxid sau sulfonă. Un număr restrîns de senevoli conţin şi grupări cu oxigen, fiind astfel alcooli, fenoli, cetone sau esteri. Senevolii sînt substanţe lichide, uleioase sau cristalizate, care pot fi antrenate cu vapori de apă. Au miros caracteristic înţepător, sînt uneori lacrimogeni şi irită pielea şi mucoasele. În doze mici stimulează secreţia gastrică, iar în doze mai mari paralizează sistemul nervos. În apă senevolii sînt puţin solubili, ei se solvă însă în solvenţi organici şi pot fi astfel extraşi din hidrolizat cu eter şi cloroform.

Senevolii care conţin gruparea sulfoxid sînt substanţe optic active, datorită atomului de S asimetric. Toţi sulfoxid-senevolii naturali sînt levogiri şi au probabil aceeaşi configuraţie la atomul de S asimetric. Configuraţia absolută nu a fost încă determinată (A. Kjaer şi colab., 1960).

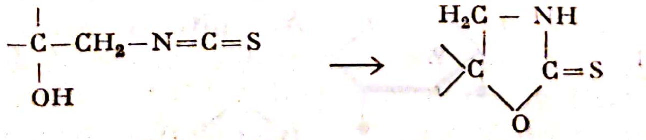
Prin încălzirea senevolilor cu apă la 200°C, sau cu HCl la 100°C, are loc o hidroliză în urma căreia rezultă amină, hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon

$$R-N=C=S + 2H_2O \longrightarrow R-NH_2 + CO_2 + H_2S$$

Cu amoniacul senevolii formează derivaţi N-alchilaţi ai tioureei (R—NH—$\underset{\overset{\|}{S}}{C}$—NH$_2$) care cristalizează bine. Aceştia sînt folosiţi la caracterizarea senevolilor şi deci şi a glicozizilor cu sulf.

În acelaşi scop pot fi întrebuinţaţi şi derivaţii obţinuţi cu alţi reactivi cu azot, cum sînt diferite amine aromatice ($C_6H_5.NH_2$, $C_6H_5.CH_2.NH_2$) şi fenilhidrazină ($C_6H_5.NH.NH_2$).

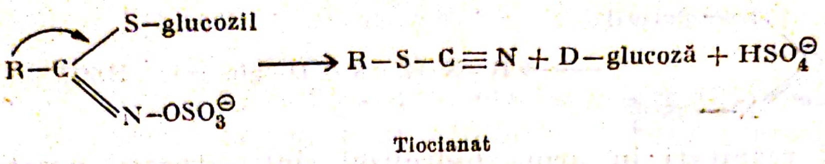
Atunci cînd prin hidroliza enzimatică a glicozidului cu sulf rezultă un senevol 2-hidroxilat, acesta fiind nestabil, are loc o ciclizare spontană care duce la formarea unui derivat 5-substituit al 1,3-oxazolidin-2-tionei



Senevol 2-hidroxilat 1,3 Oxazolidin-2-tionă

Astfel de glicozizi sînt: **glucoconringiina**, **progoitrina**, **glucobarbarina**, **glucosisimbrina** şi alţii.

Un nou tip de hidroliză enzimatică a fost observată la strivirea cu apă a unor plante cum sînt *Thlaspi alliaceum* şi *Alliaria officinalis* (R. Gmelin şi A. I. Virtanen, 1959). Rezultă substanţe cu miros de usturoi, caracteristic tiocianaţilor acolo Precursorii acestora sînt tot glicozizi cu sulf. Şi în acest caz hidroliza este însoţită de o transpoziţie, conform reacţiei



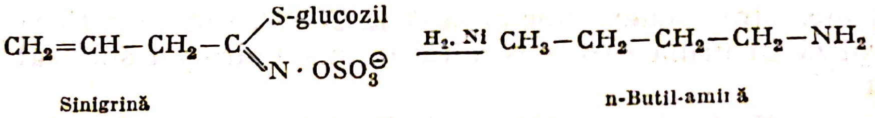
$$R-C\begin{matrix}\nearrow S-\text{glucozil} \\ \searrow N-OSO_3^{\ominus}\end{matrix} \longrightarrow R-S-C\equiv N + D-\text{glucoză} + HSO_4^{\ominus}$$

Încercarea de a izola enzimele specifice nu a reuşit încă.

Hidroliza cu acizi şi alte degradări chimice. Acizii minerali hidrolizează glicozizii cu sulf, cu formarea unui acid carboxilic cu acelaşi număr de atomi de carbon ca şi senevolul rezultat la hidroliza enzimatică.

Metoxidul de potasiu degradează glicozizii cu sulf eliberînd β-D-1-tioglucopiranoză (vol. I, p. 41), ceea ce justifică denumirea de tioglicozizi atribuită acestor reprezentanţi (W. Schneider şi colab., 1930).

Hidrogenarea cu Ni Raney, duce la formare de amine. De exemplu din sinigrină se obţine n-butil-amină cu randament de 47 %; aceasta este una din reacţiile care fundamentează noua structură atribuită glicozizilor cu sulf (M. G. Ettlinger şi A. J. Lundeen, 1956)

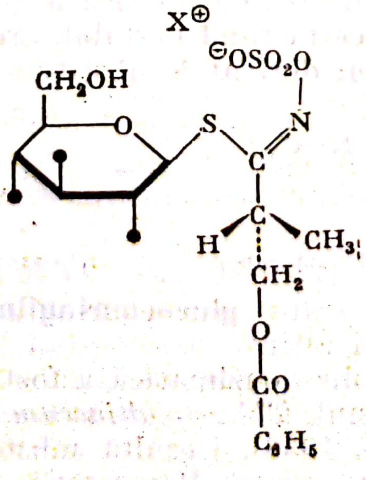


$$CH_2=CH-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow S-\text{glucozil} \\ \searrow N\cdot OSO_3^{\ominus}\end{matrix} \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$$

Reprezentanţi. Diferiţii reprezentanţi ai glicozizilor cu sulf sînt cuprinşi în tabela 6, grupaţi după tipul de senevol pe care îl eliberează la hidroliza cu enzima mirozinază : senevoli saturaţi, nesaturaţi, aromatici, tioeteri, sulfoxizi, sulfone.

După cum s-a mai arătat, numai un număr mic de glicozizi cu sulf au fost obţinuţi cristalizaţi, ale căror constante au fost determinate.

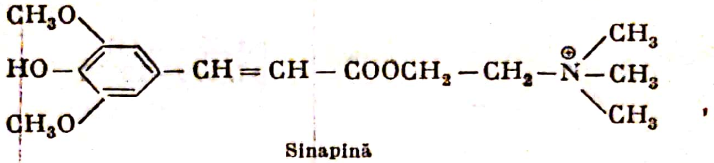
Cercetările moderne întreprinse de A. Kjaer, O. E. Schultz şi R. Gmelin au adus contribuţii importante cu privire la modul de izolare şi la dovedirea structurii a numeroşi glicozizi, precum şi a senevolilor pe care



Glucobenzosisimbrină

îi generează. De exemplu, **glucobenzosisimbrina** are formula sterică de mai sus (A. Kjaer şi B. W. Christensen, 1961).

Anionul sulfat este echilibrat de obicei cu cationul K^+; excepţie face **sinalbina**, principalul glicozid cu sulf din seminţele de muştar alb, în care cationul este sinapina, o bază cuaternară, formată din colină şi acid sinapic (J. Gadamer 1879)



Sinapină

Glicozizii cu sulf al căror aglicon are o grupare hidroxilică se găsesc uneori esterificaţi cu acidul benzoic. Se pare că pe măsură ce seminţele se coc, creşte conţinutul în glicozid esterificat. Astfel, s-a constatat că în seminţele necoapte de *Sisymbrium austriacum* se găseşte **glucosisaustricină** şi pe măsură ce se coc se formează **glucobenzsisaustricină** (A. Kjaer şi B. W. Christensen, 1962).

Anumiţi tioglicozizi conţinuţi în hrană produc guşă la animale. De exemplu **progoitrina** conţinută în seminţele de rapiţă şi de varză creaţă produce la şobolani guşă care nu dispare prin administrare de iod. Formarea guşei este cauzată de goitrină, derivat al oxazolidin-tionei, care rezultă prin ciclizarea spontană a senevolului 2-hidroxilat format în urma hidrolizei progoitrinei (F. W. Clements şi J. W. Wishart, 1956). Alţi tioglicozizi, de exemplu **glucobrasicina** care se găseşte în varza creaţă produce la iepuri guşă care dispare prin administrare de iod. În acest caz formarea guşei se datoreşte anionului SCN^- eliberat prin descompunerea brasicinei (N. Michajlovskij şi P. Langer, 1958).

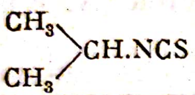
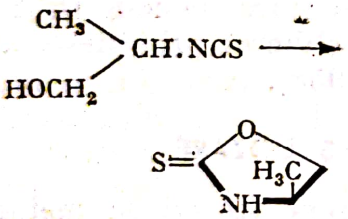
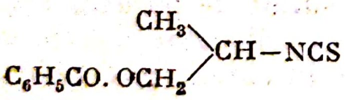
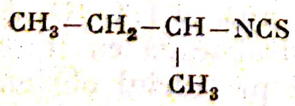
PRINCIPII DE EXTRAGERE, IDENTIFICARE ŞI DOZARE

Materialul vegetal proaspăt se extrage de repetate ori cu metanol. Extractul metanolic, eventual purificat, se trece peste oxid de aluminiu spălat în prealabil cu acid (D. E. Schultz şi R. Gmelin, 1954) care reţine glicozizii. Eluarea glicozizilor se face cu o soluţie de sulfat de potasiu 1%, apoi soluţia se concentrează în vid. Sarea de potasiu a glicozidului cristalizează ca atare sau se trece, prin metodele obişnuite în chimia glucidelor, în derivatul tetraacetilat.

Pentru separarea amestecurilor se recurge la cromatografia pe hîrtie, folosind ca lichid de irigare n-butanol : acid acetic : apă 6:1:3 (O. E. Schultz şi colab., 1952—1953). Glicozidul eluat se hidrolizează cu mirozinază la pH 6,5 pînă la 7. Hidroliza se face şi direct pe terciul obţinut prin zdrobirea cu apă a materialului vegetal proaspăt. Senevolii rezultaţi se antrenează cu vapori, sau se extrag direct cu eter. Prin îndepărtarea eterului senevolul cristalizează, sau dacă este lichid, uleiul se distilă în vid. Din extractul eteric se pot obţine prin tratare cu amoniac, sau alt reactiv potrivit, derivaţi ai senevolilor uşor cristalizabili. În cazul amestecurilor de senevoli, se aplică cu succes separarea cromatografică pe hîrtie (R. Gmelin 1955, 1956).

Tabela

Glicozizi cu sulf

Senevolul rezultat prin hidroliză		Glicozidul
Denumirea şi formula	**Proprietăţi fizice**	**Denumirea**
Saturaţi Metil-senevol $CH_3.NCS$	p.t. 35 – 36° C p.f. 119 – 120°C	Glucocaparina
Etil-senevol $CH_3.CH_2.NCS$	p.f. 131,5 – 132°C	Glicozidul nu a fost izolat
Izopropil-senevol  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.NCS$	p.f. 137 – 137,5° C	Glucoputranjivina
Malcolmiină $C_6H_5-COO(CH_2)_3-NCS$ deriv. tioureei	p.f.$_{0,4}$ 144° C n_D^{25} 1,5687 p.t. 162 °C	Glucomalcolmiina
Sisimbrină 	p.t. 64° C $[\alpha]_D^{24}$ + 21,1°	Glucosisimbrina
Benzsisimbrină  $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5CO.OCH_2 \end{matrix} > CH-NCS$		Glucobenzsisimbrina
D-Butil-senevol-sec.  $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-NCS$	p.t. 159 – 163°C $[\alpha]_D$ + 66,22° (etanol 94 %) d_{20} 0,943	Glucocohlearina
Eripestrină $CH_3OOC.CH_2.CH_2.CH_2.NCS$ (formulă probabilă) deriv. tioureei deriv. feniltioureei	p.f.$_{0,2}$ 70°C n_D^{25} 1,5066 p.t. 93°C p.t. 91°C	Glucoeripestrina

6

găsiţi în plante

(sarea de K)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 208—210°C $[\alpha]_D^{25}$ −28,6° (apă) tetraacetatul p.t. 209—210°	*Cleome spinosa, Crataeva roxburghii* şi alte *Capparidaceae*	A. Kjaer şi colab. (1955, 1956 şi 1962)
$[\alpha]_D^{25}$ −31,0°	*Lepidium menziesii*	A. Kjaer şi I. Larsen (1954)
tetraacetatul p.t. 180—190°C (desc.) $[\alpha]_D^{23}$ −15,4°	*Putranjiva roxburghii* *Lunnaria annua* *Tropeolum peregrinum*	S. V. Puntanbekar (1950); A. Kjaer (1953/54): M. H. Benn şi D. Meakin (1965)
	Malcolmia maritima (seminţe)	A. Kjaer şi R. Gmelin (1956, 1958)
	Sisymbrium austriacum	A. Kjaer şi B. W. Christensen (1954, 1961)
	Sisymbrium austriacum	A. Kjaer şi B. W. Christensen (1954, 1961)
	Cochlearia officinalis şi *danica,* *Cardamine hirsuta* şi *pratensis, Putranjiva roxburghii,* *Tropaeolum peregrinum,* seminţe de *Cruciferae*	A. W. Hofmann (1870); H. Ter. Meulen (1905); J. J. Blanksma (1914); O. E. Schultz şi W. Wagner (1953); S. V. Puntambekar (1952); A. Kjaer şi colab. (1953)
tetraacetatul p.t.188—190°C (desc.) $[\alpha]_D^{23}$ −18,0 (apă)	*Erysimum rupestre, ochroleucum* şi *pumilum*	A. Kjaer şi R. Gmelin (1957)

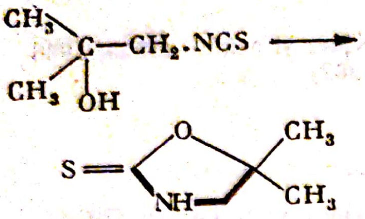
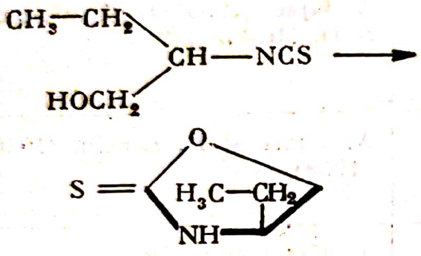
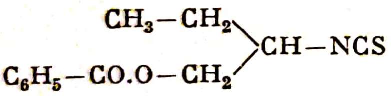
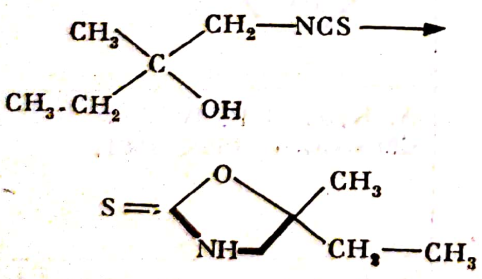
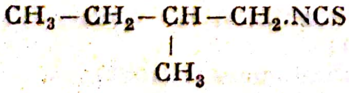
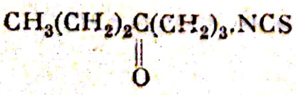
Senevolul rezultat prin hidroliză		Glicozidul
Denumirea și formula	**Proprietăți fizice**	**Denumirea**
Conringiină 	p.t. 108–190°C	Glucoconringiina
Sisaustricină 	p.t. 32–33°C $[\alpha]_D^{26}$ + 46,3°	Glucosisaustricina
Benzsisaustricină  $\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ C_6H_5-CO.O-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-NCS$		Glucobenzsisaustricina
Cleomină 	p.t. 50–51°C $[\alpha]_D^{24}-25{,}4°$	Glucocleomina
2-Metil-butil-senevol  $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CH_2.NCS$		Glucojiaputină
Capungulină  $CH_3(CH_2)_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}(CH_2)_3.NCS$ (formulă probabilă)		Glucocapungulina

Tabela 6 (continuare)

(sarea de K)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
tetraacetatul p.t. 168°C (desc.) $[\alpha]_D^{21}$ −10,9°	*Conringia orientalis, Cochlearia angelica, danica,* şi *officinalis*	C. J. Hopkins (1938) A. Kjaer şi colab. (1953, 1956, 1959)
	Sisymbrium austriacum	A. Kjaer şi B. W. Christensen (1962)
	Sisymbrium austriacum (seminţe coapte)	A. Kjaer şi B. W. Christensen (1962)
	Cleome spinosa, arabica şi alte specii de *Cleome, Putranjeria roxburghii*	A. Kjaer şi H. Thomsen (1962)
		A. Kjaer şi P. Früs (1962)
tetraacetatul p.t. 168–169°C $[\alpha]_D^{22}$ −16,5 (metanol) −19,0 (apă)	*Capparis angulata*	A. Kjaer şi colab. (1960)

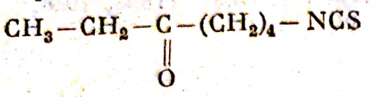
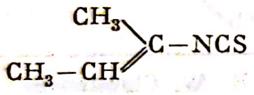
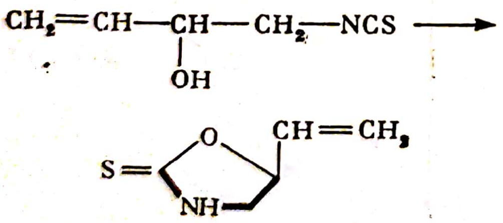
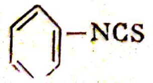
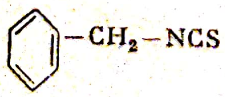
Senevolul rezultat prin hidroliză		Glicozidul
Denumirea și formula	Proprietăți fizice	Denumirea
Capasalină  $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-(CH_2)_4-NCS$		Glucocapasa-lina
Nesaturați Alil-senevol $CH_2=CH-CH_2-NCS$	p.f. 150,7°C D_{15}1,020–1,025 n_D^{15} 1,5298	Sinigrina
3-Butenil senevol (crotil-senevol) $CH_2=CH-(CH_2)_2-NCS$	p.f. 174°C (cu desc.) d_{11} 0,993	Gluconapina
Angelil-senevol  $CH_3-CH=C(CH_3)-NCS$		ca glucozid
4-Pentenil-senevol $CH_2=CH-(CH_2)_3-NCS$ deriv. tioureei	p.f.$_{12}$ 75°C n_D^{25}1,5118 p.t. 125°C	Glucobrasi-canapina
Goitrină  $CH_2=CH-\underset{\underset{OH}{\mid}}{CH}-CH_2-NCS \longrightarrow$	p.t. 50–51°C $[\alpha]_D$–71... –73° (metanol)	Progoitrina (glucorapiferina) sarea de Na
Aromatici Fenil-senevol 	p.f. 222°C	probabil ca glicozid
Benzil-senevol 	p.f. 243–247°C	Glucotropeo-lina

Tabela 6 (continuare)

(sarea de K)	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
tetraacetatul p.t. 133–136°C (desc.) $[\alpha]_D^{22}$ −16,0° (apă)	*Capparis salicifolia*	A. Kjaer şi H. Thomsen (1962, 1963)
p.t. 127°C, (fără apă) 132°C $[\alpha]_D^{27}$ −17,6° Tetraacetatul p.t. 192–193°C $[\alpha]_D^{24}$ −18,6	*Sinapis nigra* (seminţe şi plantule) şi alte specii de *Brassica*, *Alliaria officinalis*, *Cochlearia armonica* şi alte *Cruciferae*	A. Bussy (1840); J. Gadamer (1897); W. Schneider (1914); H. Hérissey şi R. Boivin (1927); A. Stoll şi E. Seebeck (1948); T. Kariyone şi colab. (1956)
	Brassica napus, oleracea, campestris *Alyssum* (diferite specii)	B. Sjollema (1901) H. Ter. Meulen (1905); A. Vichoever şi colab. (1920); A. Kjaer şi R. Gmelin (1956)
	Brassica campestris şi *rapa*	E. André şi P. Delaveau (1955)
	Brassica napus	A. Kjaer şi R. B. Jensen (1956)
p.t. 145°C (desc.) $[\alpha]_D$ −22,3°	sfeclă galbenă şi albă *Brassica*, diferite specii	E. B. Astwood şi colab. (1949); M. A. Greer (1956); A. Kjaer şi R. B. Jensen (1956); A. Kjaer şi colab. (1959)
	Putranjiva roxburghii	J. R. Gambhir şi S. Dutt (1948); S. V. Puntambekar (1962)
	Tropaeolum majus, Salvadora oleoides, Lepedium sativum, Coronopus didymus, Isatis tinctoria, Carica papaia, Jatropha multifida	J. Gadamer (1899); C. K. Patel şi colab. 1927); A. Kjaer şi I. Larsen (1954); F. H. M. Dowall şi colab. (1947); M. E. Ettlinger şi J. E. Hodgkins (1956)

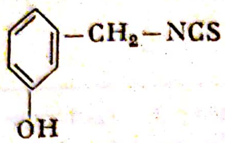
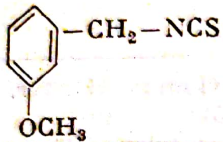
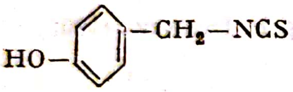
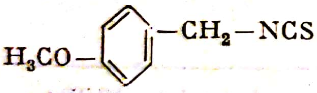
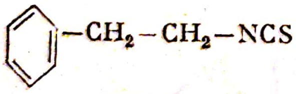
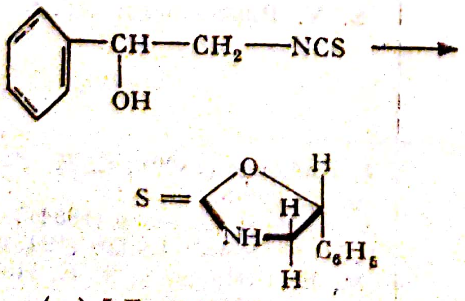
Senevolul rezultat prin hidroliză		Glicozidul
Denumirea și formula	**Proprietăți fizice**	**Denumirea**
m-Hidroxibenzil-izocianat 		Glucolepigramină
m-Metoxibenzil-izocianat (Limnantină) 	p.f. $_{0,45}$ 105—106°C p.f. $_{3}$ 128°C n_D^{28}1,5867	Glucolimnantină
p-Hidroxibenzil-senevol 	ulei se descompune prin încălzire fenil-tiosemicarbazidă p.t. 124°C	Sinalbina (v. p. 827)
Aubrietină 	p.f.$_{0,7}$ 133°C n_D^{25}1,5935 deriv. tioureei p.t. 137,5—138,5°C	Glucoaubrietina
Fenil-etil-senevol 	p.f.$_{13}$ 141—142°C d_{15} 1,0997 n_D^{20}1,59023	Gluconasturtiina
Barbarină  (—) 5-Fenil-2-oxazolidintionă	p.t. 126—127°C $[\alpha]_D^{23}$ −69,3° (metanol)	Glucobarbarina

Tabela 6 (continuare)

(sarea de K)		
Proprietăţi fizice	**Găsit în**	**Autori**
	Lepidium graminifolium	P. Friis şi A. Kjaer (1963)
	Limnanthes douglassii, *Lepidium graminifolium*	M. G. Ettlinger şi A. J. Lundeen (1952, 1956); P. Friis şi A. Kjaer (1963)
p.t. 83—84°C, 138,5—140°C (fără apă) $[\alpha]_D -8,23°$ (apă)	*Sinapis alba* (seminţe 1,5—2,5 %), *S. arvensis*, *Lepidium campestre*, *Brassica napus* (seminţe, urme)	H. Will şi A. Laubenheimer (1879); J. Gadamer (1897); H. Salkowski (1889); A. Kjaer şi R. B. Jensen (1956); M. G. Ettlinger şi A. Lundeen (1950)
	Aubrietia deltoidea (seminţe şi plante proaspete)	A. Kjaer şi colab. (1956)
p.t. 163°C $[\alpha]_D -21°$	*Reseda lutea* şi *luteola*, *Nasturtium officinale*, *Barbarea praecox*, *Cochlearia armoracia*, *Brassica campestris* şi *rapa*	J. Bertram şi H. Walbaum (1894); J. Gadamer (1899); M. Kuntze (1907); A. Heiduschka şi A. Zwergal (1937); A. Kjaer şi colab. (1953); E. André, P. Délaveau (1955)
p.t. 125°C $[\alpha]_D^{23} -70,8$	*Barbarea vulgaris* (seminţe), *Reseda luteola*	A. Kjaer şi R. Gmelin (1957); A. Kjaer şi R. Gmelin (1958)

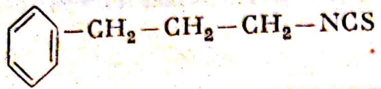
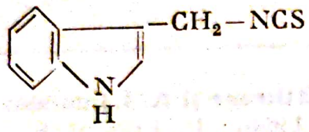
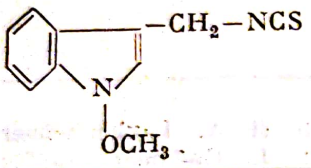
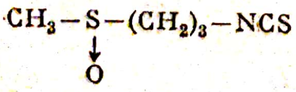
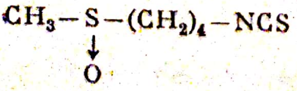
Senevolul rezultat prin hidroliză		Glicozidul
Denumirea și formula	Proprietăți fizice	Denumirea
Fenil-propil-senevol 	p.f.$_{15}$ 163—166°C	ca glucozid
Brasicină 		Glucobrasicina
Neobrasicină 		Neoglucobrasicina
Tioeteri Ibervirină $CH_3-S-(CH_2)_3-NCS$	p.f.$_9$ 116°C	Glucoibervirina
Erucină $CH_3-S-(CH_2)_4-NCS$	p.f.$_9$ 130—140°C deriv. tioureei p.t. 66—67°C	Glucoerucina
Berteroină $CH_3-S-(CH_2)_5NCS$	p.f.$_{10}$ 155°C n_D^{25} 1,5422 deriv. tioureei p.t. 67,5° C	Glucoberteroina
Butil-tio-crotil-senevol $CH_3(CH_2)_3-S-CH{=}CH-(CH_2)_2-NCS$	p.f.$_{20}$ 140—142°C	ca glucozid
Sulfoxizi Iberină  $CH_3-\underset{\substack{\downarrow\\ O}}{S}-(CH_2)_3-NCS$	p.f.$_{0,05}$ 129—133°C $[\alpha]_D -73,5°$ (etanol)	Glucoiberina tetraacetatul
Sulforafan  $CH_3-\underset{\substack{\downarrow\\ O}}{S}-(CH_2)_4-NCS$		Glucorafanina

Tabela 6 (continuare)

(sarea de K)	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
	Cochlearia armoracia	A. Heiduschka şi A. Zwergal (1931)
	Brassica oleracea	R. Gmelin şi A. I. Virtanen (1961)
	specii de *Brassica*	R. Gmelin şi A. I. Virtanen (1962)
	Iberis sempervirens (seminţe), *Cheiranthus cheiri, Iberis amara* (rădăcini)	A. Kjaer şi colab. (1955)
	Eruca sativa, Iberis sempervirens, Vesicaria utriculata, Mathiola annua, Brassica oleracea, Hesperis matronalis, Farsetia clypeata, Diplotaxis tenuifolia	A. Kjaer şi R. Gmelin (1955, 1956) P. Délaveau şi R. Paris (1958)
	Berteroa incana, Lunaria rediviva, Alyssum dif. specii	A. Kjaer şi colab. (1955, 1956)
	Raphanus sativus niger şi *sativus albus*	A. Heiduschka şi A. Zwergal (1931)
p.t. 142–144°C $[\alpha]_D^{20}$ −55,3° (apă) p.t. 145–146°C	*Iberis amara* (seminţe 1,4 %), *Brassica napus* (seminţe urme)	O. E. Schultz şi R. Gmelin (1954); A. Kjaer şi R.B. Jensen (1956); Ž. Procházka şi colab. (1959)
$[\alpha]_D^{23}$ −16,6	*Lepidium draba*, specii de *Brassica, Eruca, Iberis*	Ž. Procházka (1959); A. Kjaer şi B. W. Christensen (1958)

Senevolul rezultat prin hidroliză		Glicozidul
Denumirea și formula	**Proprietăți fizice**	**Denumirea**
Alisină $CH_3-\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}-(CH_2)_5-NCS$	p.f.$_{0,02}$ 130°C $[\alpha]_D$ −9° (etanol) −69° (cloroform)	Glucoalisina
6-Metilsulfinilhexil-izotiocianat $CH_3-\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}-(CH_2)_6-NCS$	p.t. 135°C $[\alpha]_D^{26}$ −51° (cloroform)	Glucohesperină
Hirsutină $CH_3-\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}-(CH_2)_8-NCS$	deriv. tioureei p.t. 88°C $[\alpha]_D^{23}$ −76° (etanol)	Glucohirsutina
Arabină $CH_3-\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}-(CH_2)_9-NCS$	deriv. tioureei p.t. 103,5—104,5°C $[\alpha]_D^{24,5}$ −66° (etanol)	Glucoarabina
Camelinină $CH_3-\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}-(CH_2)_{10}-NCS$	der. tioureei p.t. 92—92,5°C $[\alpha]_D^{24}$ −65°	Glucocamelinina
L-sulforafen (rafanină) $CH_3-\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}-CH=CH-(CH_2)_2NCS$	p.f. $_{0,015}$ 125—130°C $[\alpha]_D^{18}$ −108° (cloroform)	Glucosulforafen (Glucorafenin)
Sulfone Cheirolină $CH_3-SO_2-(CH_2)_3-NCS$	p.t. 47—48°C p.f. $_3$... 200°C deriv. benzil-tioureei p.t. 116°C	Glucocheirolina
Erisolină $CH_3-SO_2-(CH_2)_4-NCS$	p.t. 59—60°C	Glucoerisolina

Tabela 6 (continuare)

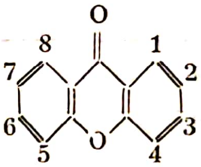
(sarea de K)	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
	Alyssum dif. specii, *Berteroa incana*	A. Kjaer şi R. Gmelin (1956); O. E. Schultz şi W. Wagner (1956)
	Hesperis matronalis	B. W. Christensen şi A. Kjaer (1963)
	Arabis hirsuta	A. Kjaer şi B. W. Christensen (1958)
	Arabis alpina	A. Kjaer şi R. Gmelin (1956)
	Camelina sativa, microcarpa şi *dentata*	A. Kjaer şi colab. (1956)
tatraacetat p.t. desc. 155–156°C $[\alpha]_D^{27}$ $-23,5°$	*Raphanus sativus* var. *alba*, *Matthiola bicornis*, *Plantago major*	A. Pless (1846); G. Ivanovics şi colab. (1947, 1950); O. E. Schultz şi W. Wagner (1947, 1955); Ž. Procházka (1959); H. Schmid şi P. Karrer (1948)
p.t. 158–160°C $[\alpha]_D^{27}$ $-21,56°$ (apă) tetraacetat p.t. 193–194°C $[\alpha]_D^{24}$ $-18°$	*Cheiranthus cheiri* şi alte crucifere, *Erysimum arkansanum*, *Malcolmia maritima*, *Rapistrum rugosum*	W. Schneider şi dif. colab. (1910 1913); A. Kjaer şi R. B. Jensen (1958); H. S. Bachelard şi V. M. Trikojus (1960)
	Erysimum perofskianum	W. Schneider şi H. Kaufmann (1912); A. Kjaer şi J. Conti (1954)

Pentru cercetarea structurii şi identificarea glicozizilor şi a senevolilor se folosesc şi spectrele în UV. La punerea în evidenţă a grupării sulfoxidice se recurge la spectroscopia în I.R. (bandă intensă la 9,78 μ).

În vederea determinării cantitative a glicozizilor cu sulf, se dozează prin metode volumetrice sau gravimetrice fie sulfura de argint rezultată prin tratarea derivatului tioureei cu azotat de argint, fie anionul sulfat rezultat prin oxidarea senevolului cu apă oxigenată în mediu alcalin (Böhme, 1949; H. Kaiser şi E. Fürst, 1953).

XANTONE ŞI GLICOZIZI XANTONICI

Xantonele sînt compuşi γ-pironici, de culoare galbenă, cu o răspîndire mai restrînsă, care apar atît libere cît şi sub formă de glicozizi. Xantona, substanţa de bază, nu s-a găsit încă în natură.



Xantonă

Polihidroxi-xantonele şi hidroximetoxi-xantonele cu una din grupările hidroxilice în poziţia 1 sau 8, constituie principalele xantone naturale. Datorită grupării hidroxilice învecinate cu gruparea carbonilică, xantonele naturale sînt colorate în nuanţe de galben, pe cînd xantona este incoloră. Aceşti compuşi s-au obţinut din diferite părţi ale plantei, de cele mai multe ori din frunze, rădăcină, lemn şi scoarţă. Speciile care conţin xantone aparţin familiilor *Gentianaceae*, *Guttiferae* şi *Anacardiaceae*. O serie de xantone au fost izolate din miceliul sau mediul de cultură a unor ciuperci inferioare. Un singur reprezentant, lichexantona, a fost extras dintr-un lichen.

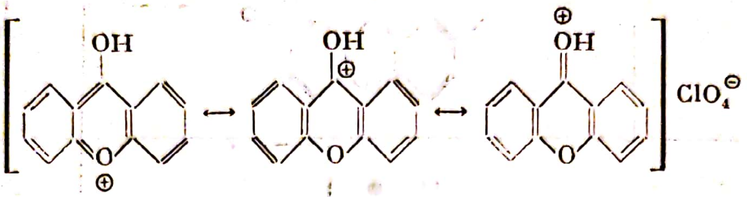
Se pare că xantonele naturale reprezintă produşi metabolici de degradare.

PROPRIETĂŢILE FIZICE ŞI CHIMICE ALE XANTONELOR. Xantonele formează cristale galbene ce pot fi sublimate la presiune scăzută. Solubilitatea în solvenţi organici este variată la diferiţii reprezentanţi, datorită numărului diferit de grupări hidroxilice şi metoxilice sau datorită prezenţei altor grupări sau catene.

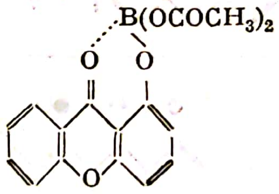
Soluţiile colorate în galben prezintă de obicei în UV trei sau patru benzi de absorbţie în regiunea 220—410 $m\mu$. În tabela 7 sînt date maximele de absorbţie în UV a xantonelor naturale. Spectrele în IR prezintă banda caracteristică carbonilului, care datorită hidroxilului din poziţia 1 sau 8 este deplasată la 1650 cm^{-1} (± 5 cm^{-1}) (P. Yates şi G. H. Stout, 1958; Mc Master şi colab., 1960; J. E. Davies şi colab., 1960).

A fost determinat de asemenea și spectrul de rezonanță magnetică nucleară a xantonelor (P. Yates și G. H. Stout, 1958).

Carbonilul xantonei dă cu mare greutate oximă. Xantonele naturale, datorită grupării hidroxilice din poziția 1 sau 8, nu formează oxime. Totuși, gruparea carbonilică a xantonei își manifestă prezența prin formare de săruri cu acizii clorhidric, percloric etc.



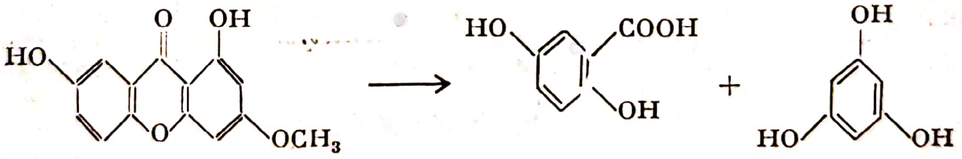
Prin tratare cu anhidridă boroacetică 1- sau 8-hidroxixantonele formează boroacetați



Boroacetat de xantonă

Dacă xantona mai conține și alte grupări hidroxilice, acestea se acetilează cu ușurință. Prin hidroliza boroacetatului se recuperează hidroxixantona (O. Dimroth și K. Sagstetter, 1926).

Prin topire cu KOH rezultă un amestec de fenoli, acizi fenoli și hidroxibenzofenone, care se pot separa și identifica (de exemplu cromatografic), permițînd stabilirea numărului și pozițiilor grupărilor hidroxilice din molecula xantonei. Astfel din gentisină rezultă acid gentisic și floroglucină



Gentisină Acid gentisic Floroglucină

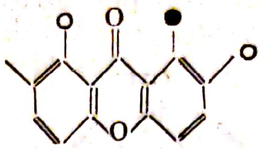
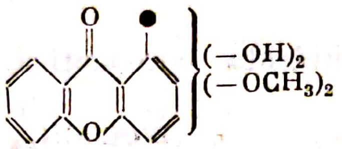
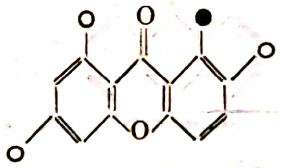
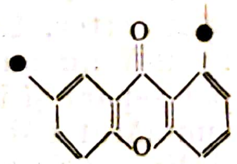
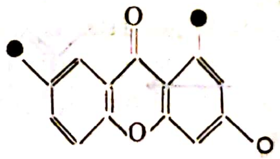
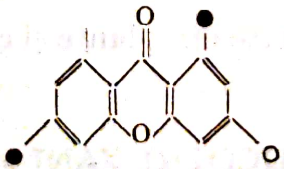
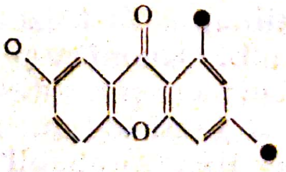
Diferitele xantone izolate din plante și ciuperci inferioare sînt cuprinse în tabela 7.

GLICOZIZI XANTONICI

Numai o parte din xantone au fost extrase din plante sub formă de glicozizi. **Gentiozidul (gentiina)** a fost izolat din rădăcină de *Gentiana lutea* (M. G. Tanret, 1905; L. Canonica și F. Pelizzoni, 1955) sub forma unor cristale galbene deschis cu p.t. (desc.) 265—267°C și $[\alpha]_D^{25}$ —107° (etanol 60%). Prin hidroliza gentiozidului rezultă izogentisină și primveroză. Restul glucidic este fixat probabil în poziția 3. În rădăcina de

Tabela

Principalele xan

Denumirea	Formula	Proprietăți fizice
Asperxantonă		ace roșu-gălbui din cloroform + etanol p.t. 203°C
Corimbiferină		prisme galben-închis p.t. 268–269°C
Decusatină		ace galbene din etanol p.t. 149–150°C
Euxantonă (Purenonă)		foițe sau ace gălbui din etanol p.t. 236–240 °C
Gentisină		ace lungi gălbui din etanol p.t. 267–274°C
Griseaxantona C		p.t. 253–255°C
Izogentisină		foițe galbene din etanol p.t. 241°C

Maxime de absorbție în UV, mμ (etanol)	Găsit în	Autori
	Aspergillus niger (miceliu)	N. A. Lund și colab. (1953)
352 278 256 228	*Gentiana corimbifera* (rădăcină), ca glicozid	D. J. Ross (1950)
380 315 260 240	*Swertia decussata* (flori, rădăcină)	R. C. Shah și colab. (1954); S. R. Dalal și colab. (1955).
	Platonia insignis (lemn, 1,3%)	D. B. Spoelstra și M. J. Royen (1929)
410 314 272 260 232 (metanol)	*Gentiana lutea* (rădăcină), *Swertia japonica*	Henry și Caventou (1821); C. Leconte (1838); J. Shinoda (1927); L. Canonica și F. Pelizzoni (1955)
340 309 269 242	*Penicillium patulum*	Mc Master și colab. (1960)
315 260 234	*Gentiana lutea* (rădăcină), liberă și ca glicozid	L. Canonica și F. Pelizzoni (1955)

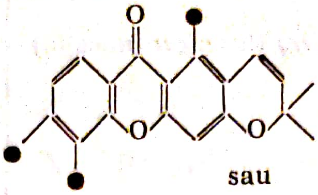
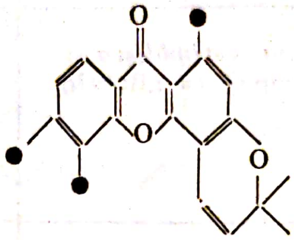
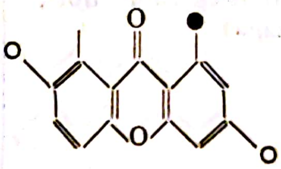
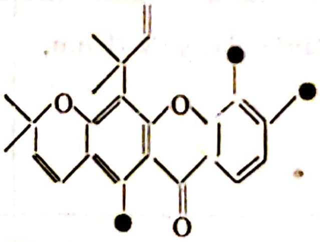
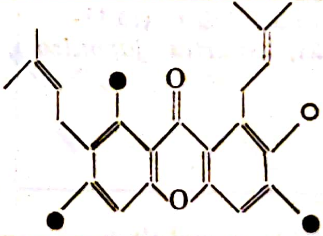
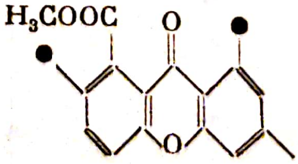
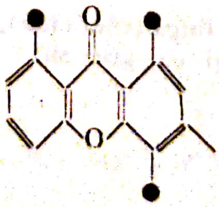
Denumirea	Formula	Proprietăți fizice
Jacareubină	 sau 	prisme galben deschis din metanol p.t. desc. 256—257°C
Lichexantonă		p.t. 187—190°C
Macluraxantonă		dimorfă p.t. 181—182°C p.t. 204—205°C
Mangostină		ace galben deschis din benzen p.t. 182—183°C
Pinselină		prisme galbene p.t. 225°C acid pinselinic p.t. 250—254°C
Ravenelină		ace din acetonă + cloroform p.t. 267—268°C

Tabela 7 (continuare)

Maxime de absorbție în UV, mμ (etanol)	Găsit în	Autori
334 279 240	*Calophyllum brasiliense* (lemn)	F. E. King și colab. (1953, 1957)
340 306 254 242	*Parmelia formosana* (o specie pînă la 0,5%)	Y. Asahina și H. Nogami (1942); K. Aghoramurthy și T. R. Seshadri (1954)
	Maclura pomifera (scoarța rădăcinii)	M. L. Wolfrom și colab. (1951, 1963)
351 318 259 243	*Garcinia mangostana* (coaja fructelor, rășină)	W. Schmid (1855); O. Dragendorff (1930); M. Murakami (1932); S. Yamashiro (1932); P. Yates și G. H. Stout (1958)
	Penicillium amarum (mediu de cultură)	H. Munekata (1953)
400 345 266 234	*Helminthosporium ravenelli* și *turcicum* (miceliu)	H. Raistrick și colab. (1936); R. P. Mull și F. F. Nord (1944); V. Kahluwalia și T. R. Seshadri (1956)

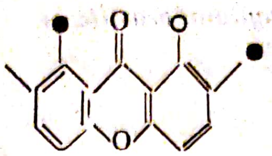
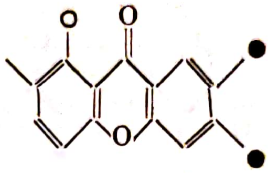
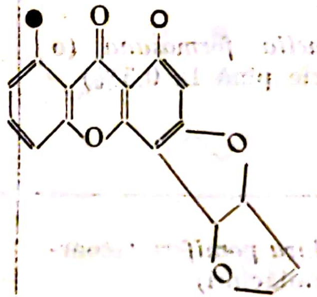
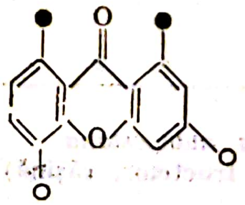
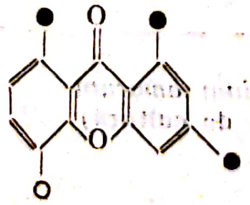
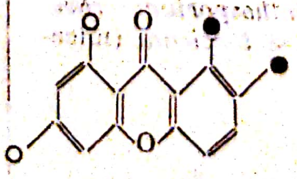
Denumirea	Formula	Proprietăţi fizice
Rubrofusarină	 sau 	ace din eter de petrol, benzen sau etanol p.t. 210–211°C
Sterigmatocistină		p.t. 246°C $[\alpha]_D^{20,5}$ – 387° (cloroform)
Sverchirină	 sau grupările din 5 şi 8 inversate	ace galbene p.t. 185–186°C
Svertianol	 sau grupările din 5 şi 8 inversate	ace galbene p.t. 263–267°C
Svertinină		ace galbene din etanol + cloroform p.t. 217°C

Tabela 7 (continuare)

Maxime de absorbţie în UV, mμ (etanol)	Găsit în	Autori
	Fusarium culmorum şi *graminearum* (miceliu)	Y. N. Ashley şi colab. (1937); L. J. Sciarini şi colab. (1943); R. P. Mull şi F. F. Nord (1944)
325 246 233	*Aspergillus versicolor* (1,3 %)	Y. Hatsuda şi S. Kuyama (1954); J. H. Birkinshaw şi I. M. M. Hammady (1957); J. Davies şi colab. (1956, 1960)
	Swertia chirata (tulpină)	S. R. Dalal şi R.C. Shah (1956, 1957)
	Swertia japonica (ca glicozid), *S. tosaensis*	Y. Asahina şi colab. (1942); T. Nakaoki şi Y. Hida (1943)
390 329 267 240	*Swertia decussata* (tulpină)	S. R. Dalal şi colab. (1953); R. C. Shah şi colab. (1955)

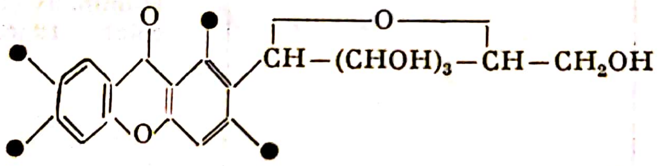
Gentiana lutea se găseşte, alături de gentozid, şi izogentisină liberă precum şi gentisină. Rădăcina proaspătă de *Gentiana lutea* conţine un complex de glicozizi care se extrag şi se folosesc pentru prepararea de tonic amar.

Svertianolina (svertianol-1-glucozid) a fost izolată din *Swertia japonica* (Y. Asahina şi colab., 1942; T. Nakaoki şi Y. Hida, 1943) sub formă de ace sau plăci galbene cu p.t. 208°C şi 226°C, $[\alpha]_D^{18}$ — 112,27°.

Corimbiferin-glicozidul se găseşte în rădăcina de *Gentiana corymbifera* şi are proprietatea de a se hidroliza cu uşurinţă (D. J. Ross, 1950).

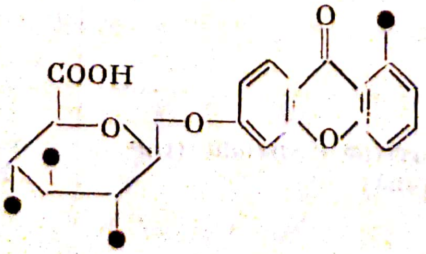
Mangiferina numită şi mangină sau euxantogen este un C-glicozid, cu restul glucidic legat de xantonă prin legătură C—C. Se găseşte în frunze de *Mangifera indica*, din care se izolează sub formă de ace galben-pal, cu p.t. 271°C (K. Gorter, 1922; W. Wiechowski, 1923; H. Raistrick şi colab., 1936).

Dintre formulele propuse, cea mai probabilă este aceea dată de J. D. Ramanathan şi T. R. Seshadri (1960).



Mangiferină

Dacă frunzele de *Mangifera indica* sînt folosite în hrana vacilor, mangiferina se transformă, în urma unui proces de dezintoxicare, în acid euxantic care se elimină prin urină de unde poate fi izolat. Mangiferina a fost găsită şi în *Iris sp.* (E. C. Bate-Smith şi J. B. Harborne, 1963). **Acidul euxantic** ($C_{19}H_{16}O_{10}\cdot H_2O$ ace galbene pal, p.t. 162°C) constituie sub formă de sare de Mg sau Ca componentul colorantului „galben de India" sau „piuri", mult folosit în vechime. Astăzi obţinerea acestui colorant este părăsită, întrucît frunzele de Mango au acţiune toxică. Prin hidroliza acidului euxantic rezultă acid glucuronic şi euxantonă (1,7-dihidroxi-xantona). Legătura glicozidică este probabil β şi localizată în poziţia 7 (A. Robertson şi R. W. Waters, 1931).



Acid euxantic

PRINCIPII DE IZOLARE ŞI IDENTIFICARE A XANTONELOR

Xantonele se extrag din materialul uscat şi mărunţit cu solvenţi, apoi se cristalizează direct, sau se separă de alte substanţe cromatografic (Mc Master şi colab., 1960; J. E. Davies şi colab., 1960). Uneori se pot sublima la presiune scăzută.

Pentru identificare se folosesc o serie de reacţii de culoare. Majoritatea xantonelor naturale dau cu $FeCl_3$ în soluţie alcoolică coloraţie verde. Soluţiile de xantone colorate în galben deschis trec în galben intens cînd sînt tratate cu NaOH 2n. Unele xantone dau reacţie de culoare cu reactivul Mg—HCl, caracteristic pentru flavonoide (J. Shinoda, 1928).

Determinarea maximelor de absorbţie în UV şi IR aduc contribuţii importante în identificarea acestor substanţe colorate naturale.

GLICOZIZI AI CUMARINELOR ŞI AI ALTOR COMPUŞI HETEROCICLICI OXIGENAŢI

Dintre diferiţii compuşi heterociclici cu oxigen, care se găsesc mai ales în uleiuri eterice şi în răşini, o parte au fost izolaţi din ţesutul vegetal sub formă de glicozizi. Mai importanţi sînt glicozizii cumarinici şi ai altor lactone. Pe lîngă aceştia se mai cunosc cîţiva glicozizi cumaronici şi cu structură piranică. Componentul glucidic cel mai frecvent întîlnit în această grupă de glicozizi este D-glucoza.

GLICOZIZI AI CUMARINELOR ŞI AI ALTOR LACTONE

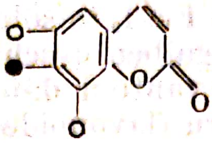
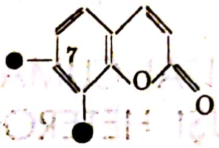
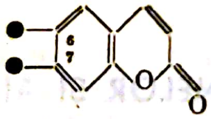
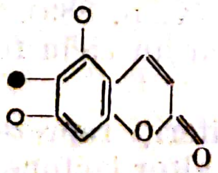
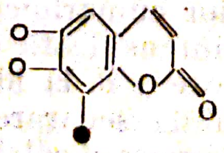
Compuşii cumarinici care s-au găsit în plante în stare liberă sînt trataţi la capitolul uleiuri eterice şi răşini (v. p. 1795). Agliconii cumarinici au una sau mai multe grupări hidroxilice şi metoxilice fixate la ciclul benzenic în poziţii diferite, sau un radical fenil fixat la atomul C_3, cum este cazul izoshehkanigeninei, filocladinei şi hidrangenolului. Aceste fenilcumarine sînt izomere cu flavonele (v. p. 889). La unii agliconi cumarinici nucleul benzenic este condensat cu un ciclu furanic, iar alţii au structura izocumarinică.

În tabela 8 sînt cuprinşi diferiţi reprezentanţi ai glicozizilor cumarinici precum şi cîţiva glicozizi ai altor lactone care nu au putut fi cuprinşi în celelalte grupe de glicozizi.

Soluţia apoasă a glicozizilor cumarinici prezintă, ca şi cumarinele, fluorescenţă albastră care este intensificată de alcalii şi este distrusă de acizi. Această proprietate serveşte atît la identificarea cît şi la dozarea acestor glicozizi, după o prealabilă separare cromatografică (R. Watanabe şi colab., 1961; C. F. van Sumere şi colab., 1961).

Tabela

Principalii glicozizi ai cuma

Agliconul		
Denumirea	**Formula**	**Proprietăţi fizice**
Cumarine **Calicantogenol** **(Izofraxidină)**		p.t. 148—149 °C
Dafnetină		p.t. 255—256°C (desc.)
Esculetină **(Cicorigenină)**		p.t. desc. 268—272° C
Fraxinol		p.t. 171—173° C
Fraxidină		p.t. 196—197° C

8

rinelor şi altor lactone

Glicozidul		Găsit în	Autori
Denumirea şi felul glicozidului	Proprietăţi fizice		
Calicantozid 7-D-glucozid	p.t. 219–220°C $[\alpha]_D$ –42° (cloroform)	*Calycanthus occidentalis*	M. M. Janot şi colab. (1955)
Dafnina 7-D-glucozid	p.t. 215°C (desc.) $[\alpha]_D^{22}$ –123,9°	*Daphne alpina, mezereum* (scoarţă) şi *odora* (flori, frunze, scoarţă)	Vaquelin (1812); L. Gmelin şi Baer (1822); T. Asai (1930); A. Gandini (1940)
Dafnetinglucozid poziţia D-glucozei nedeterminată. Nu este identic cu dafnina	p.t. 197–198°C $[\alpha]_D^{23}$ +4,57° (metanol)	*Gnidia polycephala*	M. Rindl (1934)
Esculina 6-β-D-glucozid	p.t. 204–205° C $[\alpha]_D$ –146° (metanol)	*Aesculus hippocastanum* şi *pavia* (scoarţă), *Crataegus oxyacantha* (scoarţă), *Bursaria spinosa* (4–5% din frunze uscate), *Fraxinus borealis* şi alte specii (scoarţă)	F. Rochleder şi R. Schwarz (1853); J. Zellner şi M. Stein (1926); H. Dieterle şi O. Dorner (1937); A. T. Dick (1943); H. Shimada (1952); N. Morita şi M. Hori (1953); L. Reppel (1956)
Cicoriina 7-β-D-glucozid	p.t. 213–215° C $[\alpha]_D^{18}$ –104,5° (dioxan)	*Cichorium intybus* (flori), *Nicotiana tabacum*	R. Nietzki (1876); K. W. Merz (1932); E. Späth (1937); J. Harborne şi J. Corner (1960); V. C. Runeckles (1962)
Glucozidul nu a fost izolat		*Fraxinus excelsior, mandshurica* şi *excelsissima*	E. Späth şi Z. Jerzmanowska (1937); H. Shimada (1952)
Glucozidul nu a fost izolat		*Fraxinus excelsior*	E. Späth şi Z. Jerzmanowska (1937); E. Späth şi E. Dobrovolny (1938)

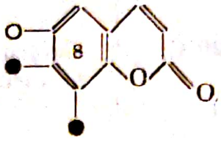
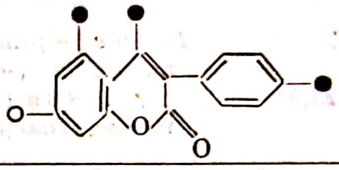
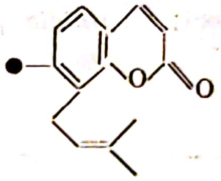
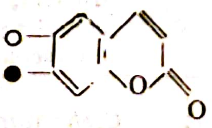
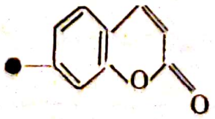
Agliconul		
Denumirea	**Formula**	**Proprietăţi fizice**
Fraxetină		p.t. 227–228°C
Izoshehkanigenină		
Ostenol		p.t. 124–125° C
Scopoletină (6-Metil-esculetină, Acid chrisantopanic, Acid gelseminic)		p.t. 204–205° C
Umbeliferonă (Skimetină, Hidrangină)		prisme sau ace din apă p.t. 225–228°C

Tabela 8 (continuare)

Glicozidul		Găsit în	Autori
Denumirea şi felul glicozidului	Proprietăţi fizice		
Fraxina (paviina) 8-D-glucozid	p.t. 205° C	scoarţa unor specii de *Fraxinus*, *Aesculus pavia*, *turbinata* şi *hippocastanum*	L. Gmelin (1840); G. Jida (1936); T. Okui (1937); H. Shimada (1941); G. G. Stokes (1859); H Shimada şi colab. (1952); L. Reppel (1956)
Izoshehkanina D-glucozid	p.t. 253°C	*Iris watti*	J. J. Chi şi colab. (1948); K. N. Li şi S. Wang (1953)
Veleina 7-D-glucozid	p.t. 187,5—189°C	*Angelica archangelica* (rădăcină) *Velleia discophora*	E. Späth şi J. Bruck (1937); W. Bottomly şi D. E. White (1951)
Scopolina 7-D-glucozid	p.t. 217—219°C	*Scopolia japonica* (rădăcină), *Murraya exotica* (petale), *Nerium odorum* (scoarţă) *Aesculus hippocastanum*, *Nicotiana tabacum*	J. F. Eikman (1884); P. K. Bose şi A. Mookerjee (1938); W. Rittel şi colab. (1953); L. Reppel (1956); R. Watanabe şi colab. (1961)
Fabiatrina 7-primverozid	p.t. 236—238°C $[\alpha]_D^{20}$ —140° (apă)	*Fabiana imbricata* (frunze)	G. R. Edwards şi H. Rogerson (1927); D. N. Chaudhury şi colab. (1948)
Glicozid cu glucidă neidentificată		rădăcini de *Avena*	R. H. Goodwin şi B. M. Pallock (1955)
Skimina 7-D-glucozid	p.t. 219—221°C $[\alpha]_D^{18}$ —79,8° (piridină)	*Skymmia japonica*	J. F. Eykman (1884); E. Späth şi O. Neufeld (1938)
Neohidrangina biglucozid	p.t. 204 °C $[\alpha]_D^{21}$ —130,9° (apă)	*Hydrangea paniculata*	H. Nakahara (1955)

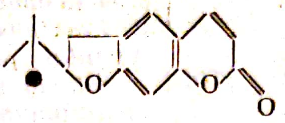
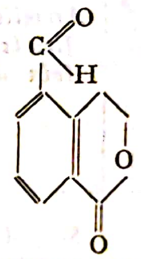
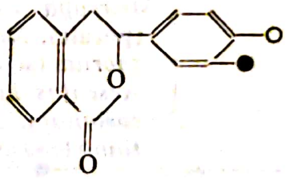
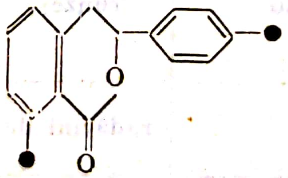
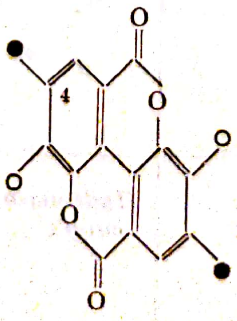
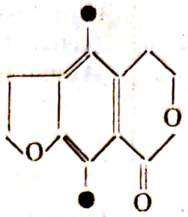
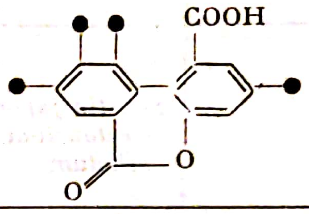
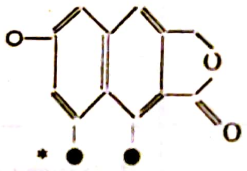
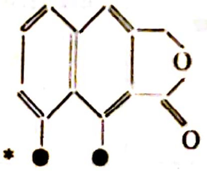
Agliconul		
Denumirea	**Formula**	**Proprietăţi fizice**
Furocumarine Marmesină		p.t. 189,5° C $[\alpha]_D^{24}$ + 26,8° (cloroform)
Nodakenetină	Epimerul marmesinei	p.t. 185—192° C $[\alpha]_D^{25}$ —25,4° (cloroform)
Izocumarine Eritrocentaurină		p.t. 140—141° C
Filodulcină		p.t. 105—110° C
Hidrangenol		p.t. 181—182° C
Acid 3,3′-di-O-metil elagic		p.t. 338—340° C

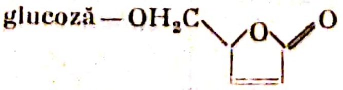
Tabela 8 (continuare)

Glicozidul		Găsit în	Autori
Denumirea şi felul glicozidului	Proprietăţi fizice		
Marmesinină	acetatul p.t. 215—216 °C $[\alpha]_D -29°$ (cloroform)	*Aegle marmelos* (scoarţă şi fructe), *Ammi majus*	A. Chatterjee şi S. S. Mitra (1949); N. A. Starkowsky şi N. Badran (1958); E. A. Abu-Mustafa şi M. B. E. Fayez (1958)
Nodakenină D-glucozid	p.t. 215—219 °C $[\alpha]_D^{30} +56,6°$ (apă)	*Peucedanum decursivum* (rădăcină)	J. Arima (1929); E. Späth şi P. Kainrath (1936); E. Späth şi E. Tyray (1939)
glicozidul necercetat		*Swertia japonica, Centaurium umbellatum*	T. Kubota şi Y. Tomita (1958)
D-Glucozidul filodulcinei		*Hidrangea opuloides* (frunze)	Y. Asahina (1929, 1930)
D-glucozidul hidrangenolului	$[\alpha]_D^{11} -54,2°$ (piridină)	*Hidrangea opuloides* (flori)	Y. Asahina şi J. Asano (1930); Y. Menô (1937)
4-Monoglucozid	p.t. 214—215 °C	*Terminalia paniculata*	L. R. Rao şi G.S.R.S. Rao (1962)

Agliconul		
Denumirea	**Formula**	**Proprietăți fizice**
Furoizocumarine 3,4-Dihidro-5,9 dihidroxi-dihidro-furano-izocumarină		
Lactone Acid luteic		ace roşii din acid acetic p.t. 338—342°C (desc.)
α-Sorigenină		ace gălbui din etanol p.t. 227—229° C 257—258° C
β-Sorigenină		ace gălbui p.t. 237—240°C

Glicozizii cumarinici au acțiune narcotică şi uneori toxică, îndeosebi pentru peşti.

Un glicozid lactonic, răspîndit în *Ranunculaceae*, căruia i se datorește acțiunea lor vezicantă, este ranunculina. Structura atribuită ranunculinei este a unui β-glucozid lactonic nesaturat, cu ciclul format din cinci atomi (R. Hill şi R. Heyningen, 1951 ; N. Hellström, 1959).



Ranunculină

La zdrobirea țesutului, sub acțiunea enzimelor, se formează protoanemonina (2-metilen-5-ceto-3,4-dihidrofuran), substanță cu acțiune vezicantă. Aceeaşi substanță se formează din ranunculină şi sub acțiunea alcaliilor (NaOH 0,1 n).

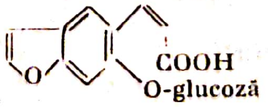
Tabela 8 (continuare)

Glicozidul		Găsit în	Autori
Denumirea şi felul glicozidului	Proprietăţi fizice		
Bleferină 5 sau 9-D-glucozid	ace lungi incolore p.t. 225–226 °C	*Blepheris edulis*	D. N. Chaudhury (1958)
Diglucozidul acidului luteic	$[\alpha]_D^{20}$ +40,8° (apă)	*Lagerstroemia subcostata* (frunze)	M. Ishii (1951)
α-Sorinina *-primverozid	ace sau prisme din etanol dil., p.t. 159° C	*Rhamnus japonica* (scoarţă)	Z. Nikuni (1938, 1939); R. C. Haber şi colab. (1956)
β-Sorinina *-primverozid		*Rhamnus japonica* (scoarţă)	Z. Nikuni şi H. Hitsumoto (1944)

GLICOZIZI CUMARONICI

Agliconul glicozizilor cumaronici conţine ciclul benzofuranic.

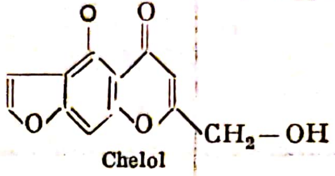
Glucozidul acidului furocumarinic (p.t. 125°C, $[\alpha]_D^{20}$ – 61,3° apă) s-a izolat din *Coronilla glauca*. Prin hidroliză nu se obţine acidul furocumarinic ci lactona acestuia, furocumarina (A. Stoll şi colab., 1950).



Glucozidul acidului furocumarinic

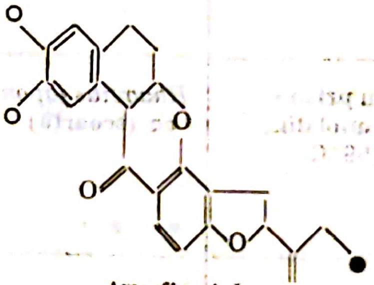
Glucozidul egonolului (p.t. 143°C, $[\alpha]_D^{20}$–29,8°, acid acetic) a fost izolat din fructele de *Styrax formosanus*. Glicozidul se desface prin hidroliză în egonol (v. p. 1806) şi două molecule de D-glucoză (S. Kawai şi K. Sugimoto, 1940).

Glucozidul chelolului (chelinina, cristalizat din apă p.t. 142—144°C, din cloroform p.t. 174—176°C $[\alpha]_D^{17}-33$, piridină) eliberează prin hidroliză D-glucoză şi chelol. Acest glicozid a fost izolat din seminţele de *Ammi visnaga*. Chelolul (p.t. 179°C) are structura asemănătoare cu amiolul, chelinul, chelinolul şi visnagina (v. p. 1864), compuşi furocromonici izolaţi din aceleaşi seminţe (P. Fantl şi S. J. Salam, 1930; K. Samaan, 1932; E. Späth şi W. Gruber, 1941).



Chelol

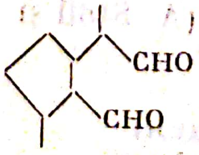
Amorfina (p.t. 151—152°C, $[\alpha]_D^{20}-67{,}9°$, piridină) a fost izolată din *Amorpha fruticosa* (F. Acree şi colab., 1943). Prin hidroliză se desface în D-glucoză, arabinoză şi amorfigenină (p.t. 191—192°C, $[\alpha]_D^{20}-200{,}9°$, benzen), substanţă cu structură rotenoidică (E. S. Kondratenko şi N. K. Abubakirov, 1962, L. Crombie şi R. Peace, 1963).



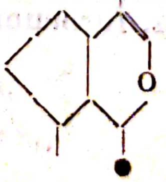
Amorfigenină

GLICOZIZI DIHIDRO PIRANICI

Prezenţa în anumite plante a unor glicozizi cu proprietatea de a se transforma prin hidroliză în substanţe de culoare brun-închis pînă la negru, a fost de mult timp constatată. Stabilirea structurii chimice a întîmpinat multe greutăţi. L. H. Briggs şi colab. (1963) propun înlocuirea denumirii de pseudoindicani atribuită acestor glicozizi prin aceea de iridoide, întrucît iridoidalul, o dialdehidă cu schelet ciclopentanic, constituie substanţa de bază din care se formează agliconii ciclopentan-dihidropiranici (G. W. K. Cavill, 1960).



Iridoidal



Aglicon iridoidic

Tot în această grupă de substanţe au fost cuprinşi încă cîţiva glicozizi cu structură asemănătoare piranică, cum sînt gentiopicrozidul, svertiamarina şi oleuropeina, cunoscuţi ca substanţe amare.

Toţi glicozizii dihidropiranici au gruparea glucidică în poziţie învecinată heteroatomului.

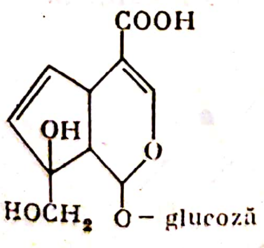
Aucubozidul (aucubina, rinantina), p.t. 182—183°C (desc.), $[\alpha]_D^{15}$ —162° a fost obţinut din *Aucuba japonica* (Bourquelot şi Herissey, 1902, 1905) şi din specii de *Rhinanthus* (H. Ludwig, 1868; Bridel şi Braecke, 1922), avînd o răspîndire destul de largă. Se găseşte în seminţele unor specii care aparţin familiilor *Urticaceae*, *Loganiaceae*, *Scrofulariaceae*, *Orobanchaceae*, *Globulariaceae* şi *Plantaginaceae* (A. G. Guseva, 1953; R. A. Paris şi M. Chaslot, 1955). Prin hidroliza aucubozidului se obţin D-glucoză şi un aglicon foarte nestabil, care se transformă repede sub acţiunea HCl într-o pulbere neagră insolubilă. Structura aucubigeninei şi a aucubozidului propusă de P. Karrer şi H. Schmid (1946) a fost ulterior confirmată (S. Fujise şi colab., 1960; I. Grimshaw şi H. R. Iunega, 1960; A. J. Birch, 1961).

Seminţele altor plante, cum sînt seminţele de *Melampyrum* şi *Rhinanthus*, care însoţesc boabele de grîu şi care ajunse în făină duc la înnegrirea pîinii, conţin aucubozid. Această înnegrire se datoreşte aucubigeninei.

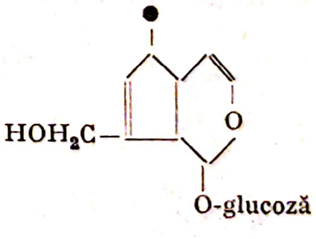
Prezenţa aucubozidului în materialul vegetal poate fi recunoscută prin îmbrunirea acestuia în contact cu $CHCl_3$. Aucubozidul are multiple proprietăţi farmacologice, măreşte eliminarea acidului uric şi pare să fie principiul activ din speciile de *Plantago* cu acţiune de panaceu general (Farmacopea franceză). Aucubigenina manifestă acţiune antibiotică (J. E. Rombouts şi J. Links, 1956).

Agnuzidul. (p.t. 145—146°C, $[\alpha]_D$ —91,5° etanol) însoţeşte aucubozidul in *Vitex agnus-castus* fiind esterul acestuia cu acidul p-hidroxi-benzoic (E. Winde şi R. Hänsel, 1960).

Monotropeina (p.t. 150—152°C, $[\alpha]_D^{29}$ —123,4° apă) a fost izolat din *Monotropa hypopithys* (M. Bridel, 1923) şi din alte *Pyrolaceae*. Prin hidroliză acidă sau cu emulsină se formează la început o coloraţie albastră urmată de separarea unui precipitat de culoare închisă. Pe baza spectrului N.M.R., J.M. Bobbitt şi colab. (1964) aduc o modificare structurii stabilite de H. Inouye şi colab. (1963)



Monotropeină

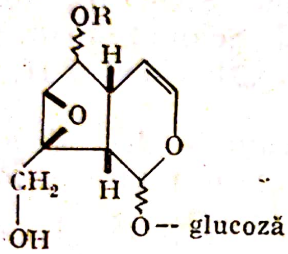


Aucubozid

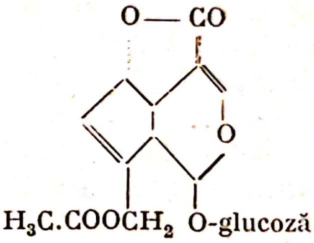
Catalpozidul (catalpina, p.t. 209—211°C, $[\alpha]_D^{22}$ —174° în etanol) a fost izolat din fructele de *Catalpa ovata* şi *C. bignonoides*. Prin hidroliză alcalină a catalpozidului se obţine acid p-hidroxibenzoic şi catalpol, un glicozid cu structură asemănătoare cu aucubozidul. Acidul p-hidroxibenzoic esterifică gruparea hidroxilică secundară a catalpolului (E. Claassen, 1888; H. Colin şi colab., 1943; J. M. Bobitt şi colab., 1961, 1962; W. H. Lunn şi colab., 1962).

Asperulozidul (acid rubicloric, p.t. 131—132°C, $[\alpha]_D^{18}$ —200° în apă) a fost cunoscut ca şi aucubozidul de multă vreme dar formula a putut fi stabilită numai recent (I. Grimshaw, 1961, L. H. Briggs şi colab., 1965).

A fost izolat din *Gallium aparine* (R. Schwarz, 1852; L. H. Briggs şi B. F. Cain, 1954), *Asperula odorata* (H. Herissey, 1925/26), diferite specii de *Coprosma* (H. Lindsay şi colab., 1954) şi din diferite specii şi hibrizi de *Escallonia* (V. Plouvier, 1956).



Catalpol R = H
Catalpozid R = OC.C_6H_4OH

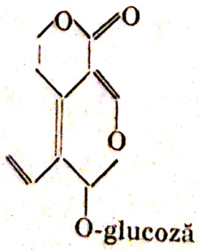


Asperulozid

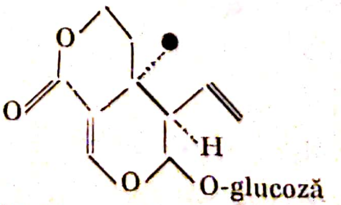
Gentiopicrozidul (gentiopicrina, sabatina, p.t. 191°C, $[\alpha]_D$ —196,3°C, apă) este principalul principiu amar din *Gentiana lutea* şi alte specii de *Gentiana* (A. Kromeyer, 1862; M. Bridel, 1910—1913; J. Asahina şi Y. Sakurai, 1936; F. Korte, 1954) precum şi diferite specii de *Sabbatia* (F. Korte, 1955).

Prin hidroliză cu emulsină se desface în D-glucoză şi protogentiogenină, aglicon nestabil atît în soluţie neutră cît şi în soluţie acidă sau bazică. Structura piranolactonică a fost propusă de S. Canonica şi colab. (1961).

Svertiamarina (p. t. 113—114°C, $[\alpha]_D$ —127), principiul amar izolat din specii de *Swertia* (M. Bridel, 1912), a fost considerat identic cu gentiopicrozidul. Principiul amar izolat din *Swertia japonica* a fost transformat prin dehidrare în gentiopicrozid (T. Kubato şi Y. Tomita, 1961).



Gentiopicrozid



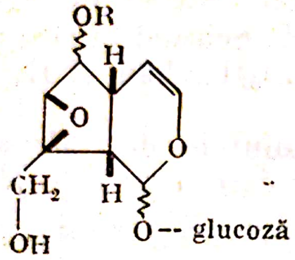
Svertiamarină (după M. Koch şi colab. 1964)

Verbenalina (p.t. desc. 180—182°C, $[\alpha]_D^{25}$ —173°, apă) sau **cornina** a fost izolată din *Verbena officinalis* şi alte specii de *Verbena*, precum şi din *Cornus florida* (Ph. L. Geiger, 1835; L. Boudier, 1908; E. Reichert, 1935; J. Cheymol, 1937; A. Chatterjee şi L. M. Parks, 1949).

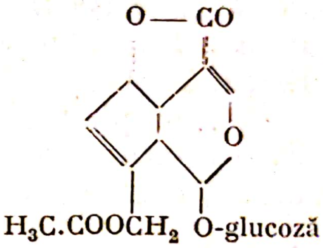
sen, 1888; H. Colin și colab., 1943; J. M. Bobitt și colab., 1961, 1962; W. H. Lunn și colab., 1962).

Asperulozidul (acid rubicloric, p.t. 131–132°C, $[\alpha]_D^{18}$ −200° în apă) a fost cunoscut ca și aucubozidul de multă vreme dar formula a putut fi stabilită numai recent (I. Grimshaw, 1961, L. H. Briggs și colab., 1965).

A fost izolat din *Gallium aparine* (R. Schwarz, 1852; L. H. Briggs și B. F. Cain, 1954), *Asperula odorata* (H. Herissey, 1925/26), diferite specii de *Coprosma* (H. Lindsay și colab., 1954) și din diferite specii și hibrizi de *Escallonia* (V. Plouvier, 1956).



Catalpol R = H
Catalpozid R = $OC.C_6H_4OH$

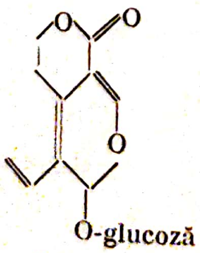


Asperulozid

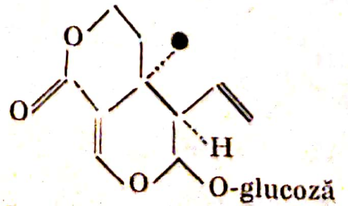
Gentiopicrozidul (gentiopicrina, sabatina, p.t. 191°C, $[\alpha]_D$ −196,3°C, apă) este principalul principiu amar din *Gentiana lutea* și alte specii de *Gentiana* (A. Kromeyer, 1862; M. Bridel, 1910–1913; J. Asahina și Y. Sakurai, 1936; F. Korte, 1954) precum și diferite specii de *Sabbatia* (F. Korte, 1955).

Prin hidroliză cu emulsină se desface în D-glucoză și protogentiogenină, aglicon nestabil atît în soluție neutră cît și în soluție acidă sau bazică. Structura piranolactonică a fost propusă de S. Canonica și colab. (1961).

Svertiamarina (p. t. 113–114°C, $[\alpha]_D$ −127), principiul amar izolat din specii de *Swertia* (M. Bridel, 1912), a fost considerat identic cu gentiopicrozidul. Principiul amar izolat din *Swertia japonica* a fost transformat prin dehidrare în gentiopicrozid (T. Kubato și Y. Tomita, 1961).



Gentiopicrozid



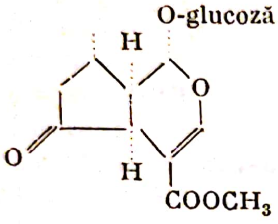
Svertiamarină (după M. Koch și colab. 1964)

Verbenalina (p.t. desc. 180–182°C, $[\alpha]_D^{25}$ −173°, apă) sau **cornina** a fost izolată din *Verbena officinalis* și alte specii de *Verbena*, precum și din *Cornus florida* (Ph. L. Geiger, 1835; L. Boudier, 1908; E. Reichert, 1935; J. Cheymol, 1937; A. Chatterjee și L. M. Parks, 1949).

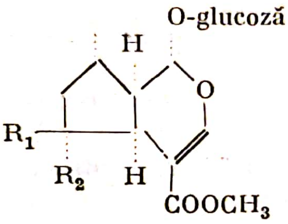
Prin hidroliză cu emulsină se desface în D-glucoză şi **verbenalol** (p.t. desc. 133—135°C, $[\alpha]_D^{24}$—20,—21° etanol). Formula a fost propusă de G. Büchi şi R. E. Manning (1960, 1962).

Verbenalolul este corelat biochimic cu plumieridul, genipina şi plumericina (C. Djerassi şi colab., 1961).

Loganina (p.t. 224°C, $[\alpha]_D$—83° apă) este un glucozid izolat din *Strychnos nux-vomica* (K. W. Merz şi colab., 1937, 1957; A. J. Birch, 1956). Structura agliconului (loganetina) nu este încă definitiv stabilită (K. Sheth şi colab., 1961). Acelaşi glucozid a fost găsit şi în *Menyanthes trifoliata* (L. Rosenthaler, 1923).



Verbenalină



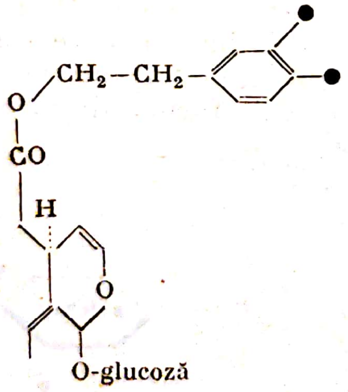
Loganină

R_1=OH

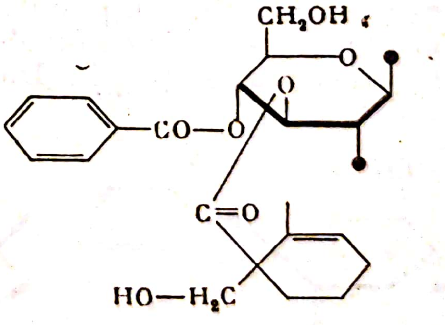
R_2=H

sau inversat

Din *Olea europea* au fost izolaţi diferiţi glicozizi denumiţi oleuropeine. În ultimul timp a fost propusă structura pentru doi din aceştia. Astfel N. Panizzi şi colab. (1960—61) izolează o **oleuropeină** $[\alpha]_D^{20}$—158° (în apă) pentru care propun formula notată mai jos cu **I** şi B. Shasha şi J. Leibovitz (1961) izolează o oleuropeină caracterizată prin p.t. 87—90°C, pentru care propun formula notată mai jos cu **II**.



Oleuropeină I

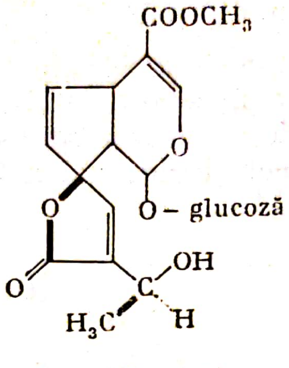


Oleuropeină II

De fapt **oleuropeina II** este un diester al glucozei şi nu un glicozid. Oleuropeina II este identică cu principiul amar izolat mai de mult tot din *Olea europea* (E. Bourquelot şi J. Vintilescu, 1908).

Plumieridul (cristalizat ca monohidrat p.t. 156—158°C şi anhidru p.t. 224—225°C) a fost extras din *Plumiera lancifolia*, *P. acutifolia* şi

P. rubra, varietatea *alba*. Agliconul nu a fost încă obţinut, deoarece la eliberarea lui prin hidroliză se transformă în substanţe humice. Formula sterică a (—)-plumieridului a fost dată de O. Halpern şi H. Schmid (1958)



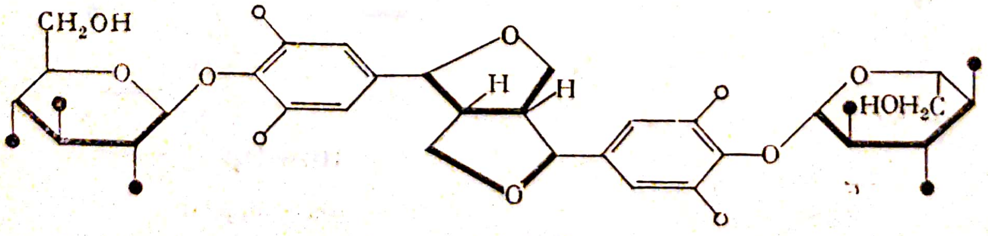
(—)-Plumierid

Numai partea agliconică are cinci atomi de carbon asimetrici.

GLICOZIZI AI LIGNANILOR

Lignanii (v. p. 1907) se găsesc uneori sub formă de glicozizi, componentul glucidic fiind în toate cazurile D-glucoza. Datorită proprietăţii lignanilor de a se izomeriza în mediu acid se preferă hidroliza enzimatică cu emulsină.

Glicozizii lignanici izolaţi din rizomii de *Podophyllum peltatum* împiedică diviziunea celulară (substanţe antimitotice) (A. Wartburg şi colab., 1957). În tabela 9 sînt cuprinşi principalii lignani care s-au găsit sub formă de glicozizi. Majoritatea glicozizilor lignanici sînt mono-β-D-glucozizi. Numai episiringaresinolul s-a găsit sub forma diglucozidului, denumit liriodendrină (E. E. Dickey, 1958)



Liriodendrină

Liriodendrina este un glicozid incolor, fără gust. Prin hidroliza acidă a liriodendrinei se obţine un amestec de liriorezinol A şi B. Forma A sau episiringaresinolul are p.t. 210—211°C, $[\alpha]_D + 127°$, iar forma B p.t. 172—177°C, $[\alpha]_D + 62°$. Prin hidroliză cu emulsină se obţine forma C.

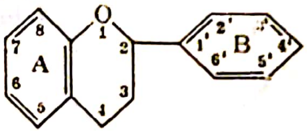
FLAVONOIDE ŞI GLICOZIZI FLAVONOIDICI

Flavonoidele reprezintă o clasă de substanţe fenolice larg răspîndite mai ales sub formă de glicozizi. Multe flavonoide sînt colorate, constituind unii din principalii pigmenţi vegetali, cum sînt antocianidinele şi flavonele. Diferitele flavonoide se aseamănă prin scheletul comun, format din două inele benzenice legate printr-un lanţ de trei atomi de carbon ($C_6-C_3-C_6$). Cu excepţia chalconelor, fragmentul C_3 se găseşte într-un heterociclu cu oxigen, piranic sau furanic, condensat cu unul din nucleele benzenice. Diferitele grupe de flavonoide se deosebesc prin gradul de oxidare al fragmentului C_3.

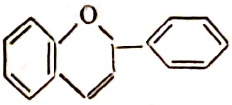
Se disting şase tipuri de flavonoide:

flavani
antocianidine
flavone
flavanone
chalcone
aurone

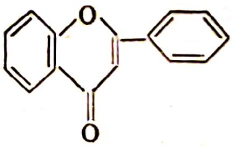
Acestea derivă de la următoarele substanţe: flavan, flaven-3, flaven-2-on-4, flavanon-4, benziliden-aceto-fenonă şi 2-benziliden-cumaranonă.



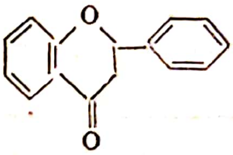
Flavan
(2-fenil-croman)
Flavani



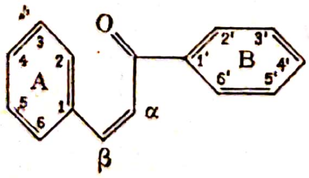
Flaven-3
(2-fenil-α-cromenă)
Antocianidine



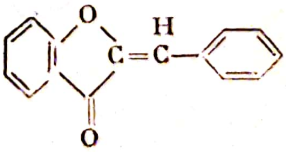
Flaven-2-on-4
(2-fenil-cromonă)
Flavone



Flavanon-4
(2-fenil-dihidro-cromonă)
Flavanone



Benziliden-aceto-fenonă
Chalcone

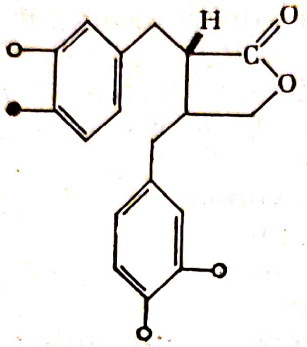
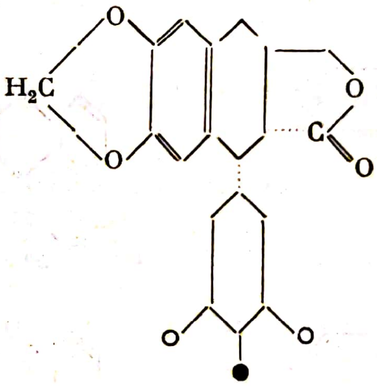
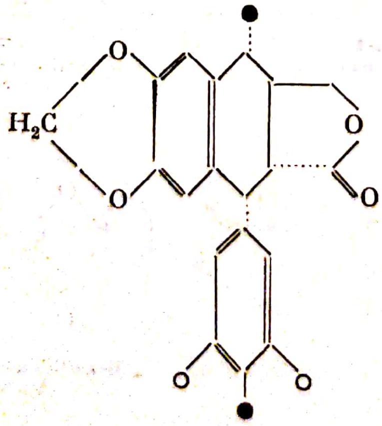


2-Benziliden-cumaranonă
Aurone

Diferiţii reprezentanţi ai fiecărei grupe de flavonoide se caracterizează prin grupări hidroxilice şi metoxilice fixate în anumite poziţii pe ciclurile A şi B, uneori şi pe heterociclu. Mai rar se întîlnesc reprezentanţi cu alte grupări funcţionale sau avînd catene laterale.

Tabela

Principalii glicozizi

	Agliconul, lignanul	
Denumirea	**Formula**	**Proprietăți fizice**
Arctigenină		p.t. 102 °C $[\alpha]_D^{19}$ −28,7°
4′-Demetil-desoxi-podofilotoxină		p.t. 244 °C $[\alpha]_D^{20}$ −123° (cloroform)
4′-Demetil-podofilotoxină		p.t. 250—251,6 °C $[\alpha]_D^{20}$ −130° (cloroform)
Dimetoxi-izo-lauricirezinol	v. p. 1916	p.t. 165—167 °C $[\alpha]_D^{25}$ +52° (acetonă)

9

al lignanilor

Glicozidul (β-D-glucozidul)		Găsit în	Autori
Denumirea	Proprietăți fizice		
Arctiina	ace din apă p.t. 112 °C $[\alpha]_D^{18}$ − 38,8°	*Lapa major* și *tomentosa* (semințe)	J. Shinoda și M. Kawagoye (1929); M. W. Lindner (1950); T. Ozawa (1953)
4′-Demetil-desoxi-podofilotoxin-β-D-glucozid	p.t. 146—158 °C $[\alpha]_D^{20}$ − 77° (metanol)	*Podophyllum emodi* și *peltatum*	A. Wartburg și colab. (1964)
4′-Demetil-podofilotoxin-1-glucozid	p.t. 165—170 °C $[\alpha]_D^{20}$ − 75° (apă)	*Podophyllum emodi* și *peltatum*	M. V. Nadkarni și colab. (1952/53); A. Stoll și colab. (1954); A. Wartburg și colab. (1951)
Xilozidul	p.t. 122—124 °C $[\alpha]_D^{25}$ + 38°	*Alnus glutinosa*	K. Freudenberg și K. Weinges (1959)

Agliconul, lignanul

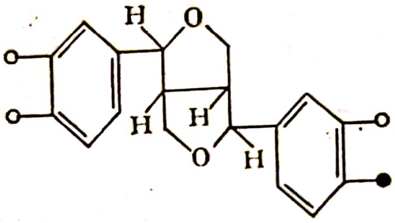
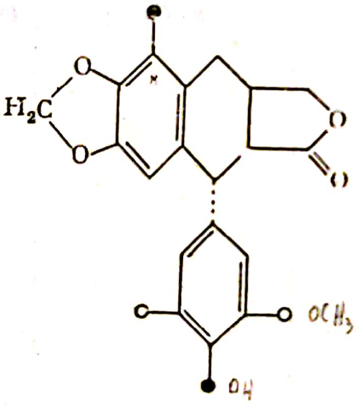
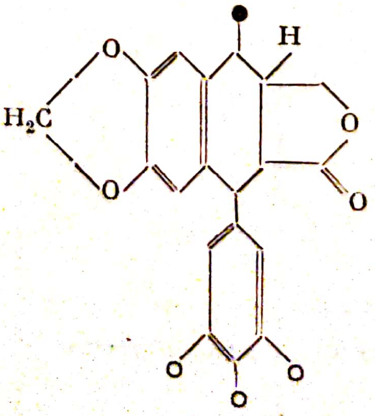
Denumirea	Formula	Proprietăți fizice
(+)-Episiringaresinol (Lirioresinol)	v. p. 862	p.t. 210–211 °C $[\alpha]_D + 127°$ (cloroform)
Filigenină (Filigenol, Forsitigenol)		p.t. 134–135 °C $[\alpha]_D^{19} \sim + 130°$ (etanol)
α-Peltatină		p.t. 242–246 °C $[\alpha]_D^{20} - 115°$ (etanol)
β-Peltatină	4′-Metileterul α-peltatinei	p.t. 231–238 °C $[\alpha]_D^{20} - 115°$ (etanol)
Picropodofilină		p.t. 226–227 °C $[\alpha]_D^{6} + 5,3$ (cloroform)

Tabela 9 (continuare)

Glicozidul (β-D-glucozidul)		Găsit in	Autori
Denumirea	Proprietăţi fizice		
Liriodendrina v. p. 862		*Liriodendron tulipifera*	E. E. Dickey (1958); K. Freudenberg şi G. S. Sidhu (1961); K. Freudenberg şi K. Weinges (1961)
Filirozid (filirina, forsitina)	forma α p.t. 154—155 °C $[\alpha]_D + 48{,}4°$ C (etanol) forma β p.t. 184—185 °C $[\alpha]_D + 48{,}5°$ C (etanol)	*Phillyrea latifolia, angustifolia* şi *media, Forsythia intermedia, koreana* şi *suspensa*	C. Bertagnini (1854) M. Greshoff (1909); A. Kramer (1933); S. Kumimine şi S. Suzuki (1938); A. Sosa (1947)
8-Glucozidul α-peltatinei	prisme din acetonă p.t. 168—171 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20} - 129°$	*Podophyllum peltatum* (*rizomi*)	J. L. Hartwell şi colab. (1947—1952); A. Stoll şi colab. (1955)
8-Glucozidul β-peltatinei	p.t. 154—156 °C	*Podophyllum peltatum* (*rizomi*)	J. L. Hartwell şi colab. (1952); A. Wartburg şi colab. (1957)
Glucozidul picropodofilinei	ace din apă p.t. 237—238 °C $[\alpha]_D^{20} - 11{,}5°$ (piridină)	*Podophyllum emodi* şi *peltatum* (*rizomi*), *Juniperus sabina*	R. Kürsten (1891); M. V. Nadkarni şi colab. (1952/53); F. King (1955)

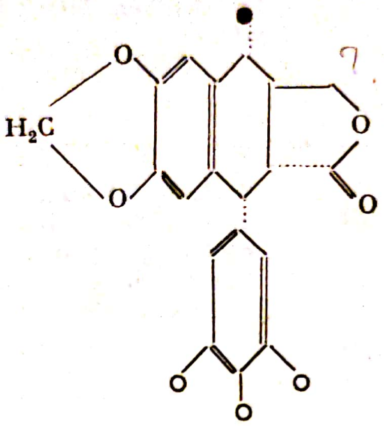
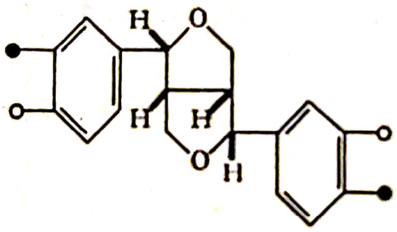
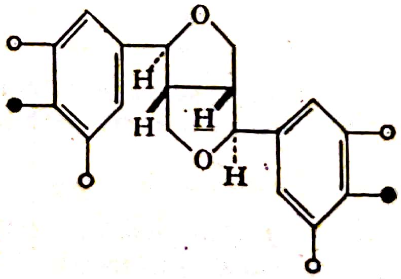
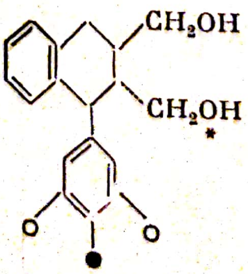
Agliconul, lignanul		
Denumirea	**Formula**	**Proprietăți fizice**
Podofilotoxină		p.t. 188—189 °C $[\alpha]_D^{14}$ —101,3°
Simplocosigenol		p.t. 128—128,5 °C (di-0-metil deriv.)
(+)-Siringaresinol		p.t. 185—186 °C $[\alpha]_D$ +48,9° (cloroform)
Aglicon lignanic din *Sorbus*	 CH_2OH CH_2OH *	p.t. 115—116 °C $[\alpha]_D$ +48°

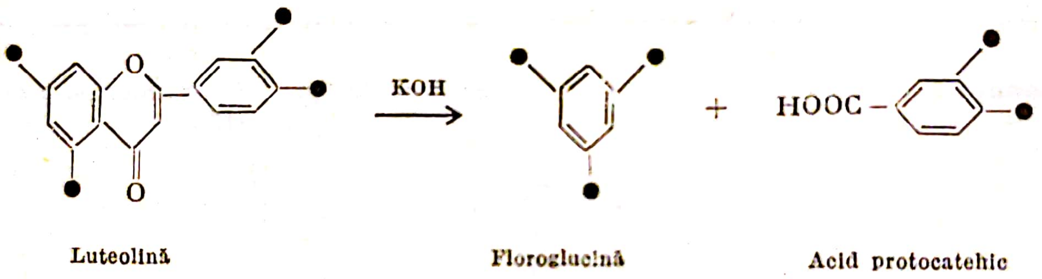
Tabela 9 (continuare)

Glicozidul (β-D-glucozidul)		Găsit în	Autori
Denumirea	Proprietăţi fizice		
Glucozidul podofilotoxinei	p.t. 152–154 °C	*Podophyllum emodi* şi *peltatum*	V. Podwyssotzki (1881); E. Späth şi colab. (1932); J. L. Hartwell şi colab. (1950, 1953); S. C. Chakravarti şi D. P. Chakraborty (1954); R. G. Jarque şi A. I. Rerpell (1955); A. Stoll şi colab. (1954); A. Wartburg şi colab. (1957)
Simplocosin		*Symplocos lucida*	K. Nishida şi colab. (1951)
		Liriodendron tulipifera	E. E. Dickey (1958); K. Freudenberg şi G. S. Sidhu (1961); K. Freudenberg şi K. Weinges (1961)
Xilozid, restul glucidic fixat în *	p.t. 124–125 °C	*Sorbus aucuparia*	V. P. Arya şi colab. (1962)

Prin diferite reacţii de oxidare, reducere sau izomerizare flavonoidele aparţinînd unei anumite grupe pot fi transformate în compuşi ce aparţin altei grupe.

Prin reacţii de hidroxilare, dehidroxilare, metilare sau demetilare (T. R. Seshadri, 1959) unii reprezentanţi pot fi transformaţi în alţi reprezentanţi aparţinînd aceleiaşi grupe de flavonoide. Aceste transformări au o mare importanţă practică, deoarece unele flavonoide, larg răspîndite în natură, pot fi transformate în altele mai valoroase din punct de vedere practic, dar mai puţin răspîndite (v. p. 1012). Între diferitele flavonoide există de asemenea relaţii biochimice strînse.

O proprietate comună este degradarea prin topire cu alcalii, cînd heterociclul se rupe şi rezultă din inelul A un polifenol şi din inelul B un acid hidroxibenzoic. Astfel de degradări au fost folosite la stabilirea structurii flavonoidelor (R. Willstätter, R. Robinson, P. Karrer). De exemplu, prin topirea cu alcalii a luteolinei (5,7, 3′, 4′-tetrahidroxiflavonei) rezultă floroglucină şi acid protocatehic, conform reacţiei



Aceiaşi produşi rezultă prin topirea cu alcalii şi a altor 5,7, 3′,4′-tetrahidroxiflavonoide, indiferent de gradul de oxidare al porţiunii C_3.

Structura diferitelor flavonoide a fost confirmată prin sinteza a numeroşi reprezentanţi (R. Willstätter, St. Kostanecki, R. Robinson, P. Karrer şi mulţi alţii).

Majoritatea flavonoidelor se găsesc în plante sub formă de glicozizi disolvaţi în sucul celular. Glucidele participante sînt cele obişnuite. Pentru stabilirea poziţiei restului glucidic, glicozidul se metilează, apoi se îndepărtează glucida prin hidroliză şi se determină poziţia hidroxilului nemetilat al flavonoidei. Metoda cere desigur cantităţi mai mari de substanţă. Prin combinarea acestei metode cu cromatografia pe hîrtie s-a putut trece la o scară micro (G. Lindstedt şi A. Missiorny, 1951). Hidroliza glicozizilor flavonoidici se realizează fie enzimatic, fie cu acizi.

Flavonoide se găsesc în toate plantele superioare, distribuite în cele mai diferite organe. În flori, fructe şi frunze ele apar aproape întotdeauna sub formă de glicozizi, pe cînd în lemn şi scoarţă se găsesc atît libere cît şi ca glicozizi. Din datele referitoare la răspîndire se poate afirma că glicozizii flavonoidici apar în ţesuturile cu activitate metabolică ridicată, pe cînd flavonoidele libere apar depozitate ca rezidii metabolice.

Această grupă de substanţe este foarte puţin reprezentată în microorganisme, apare însă în anumite alge verzi (F. Maewus, 1951). Unele insecte îndeosebi fluturii conţin flavone. Rolul lor fiziologic nu este încă cunoscut. Se pare că ar avea un rol în sistemul oxido-reducător (H. Lundegarth 1946), deoarece diferitele grupe de flavonoide reprezintă diferite trepte de oxidare.

Unele flavonoide au acţiune de vitamină P, fiind folosite în ultimul timp din ce în ce mai mult în terapeutică.

În acest capitol sînt tratate pe rînd diferitele grupe de flavonoide şi reprezentanţii acestora, indiferent dacă au fost găsiţi sub formă de glicozizi sau liberi.

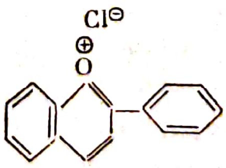
FLAVANI

Flavonoidele din această grupă au mare tendinţă să formeze polimeri. Principalii flavani sînt 3-hidroxi-flavanii numiţi catechine. Aceştia participă la construcţia taninurilor catechinice, motiv pentru care sînt descrişi în capitolul taninuri (v. p. 1174). 3,4-Dihidroxi-flavanii numiţi leuco-antocianidine sau proantocianidine, datorită uşurinţei cu care se transformă în antocianidine sînt trataţi în cadrul acestora din urmă (v. p. 885).

ANTOCIANIDINE ŞI ANTOCIANI

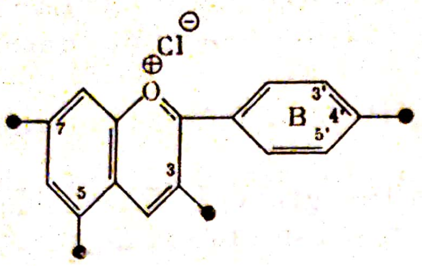
Pigmenţii care dau culoarea roşie şi albastră florilor şi fructelor sînt, în general, antocianidine şi se găsesc ca glicozizi numiţi antociani. În cîteva cazuri culoarea roşie se datoreşte unor carotinoide (v. I, p. 548). Antocianii există şi în alte părţi ale plantei, avînd uneori o apariţie temporară, de exemplu în plantule şi în frunze toamna.

Antocianidinele fiind derivaţi ai 2-fenil-α-cromenei (v. p. 863), au datorită prezenţei în heterociclu a două duble legături, tendinţă pronunţată de a se stabiliza în formă aromatică, trecînd în cationi ai unor săruri de piriliu, numite săruri de flaviliu, cu sarcina pozitivă la atomul de oxigen. De fapt, antocianidinele şi antocianii sînt stabili numai sub formă de cationi, putîndu-se izola din plante sub formă de cloruri

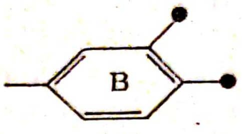


Sare de flaviliu
(Clorură de antocianidină)

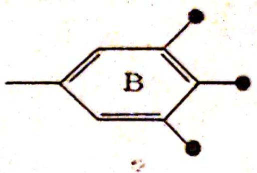
Reprezentanţii principali ai antocianidinelor sînt: pelargonidina, cianidina şi delfinidina, care se caracterizează prin trei grupări hidroxilice în pozițiile 3,5,7 și prin una, două, respectiv trei grupări hidroxilice pe inelul B



Clorură de pelargonidină



Cianidină



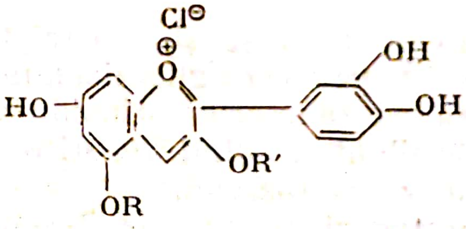
Delfinidină

În natură mai apar și o serie de eteri metilici ai cianidinei și delfinidinei precum și alte antocianidine.

Glucidele care participă la alcătuirea antocianilor sînt fie monoglucide, D-glucoză, D-galactoză, L-ramnoză, L-arabinoză și D-xiloză, fie biglucide, gentiobioza, ramnoglucoza și altele.

Antocianii pot fi monoglicozizi, avînd fixat restul glucidic, mai frecvent, în poziția C_3, sau diglicozizi cînd cele două resturi de glucide ocupă mai ales pozițiile C_3 și C_5. Se cunosc și cîțiva triglicozizi.

Diferitele antocianidine apar sub forma mai multor monoglicozizi și diglicozizi. De exemplu, de la cianidină derivă următorii glicozizi mai importanți



Clorură de cianidină
R, R' = H

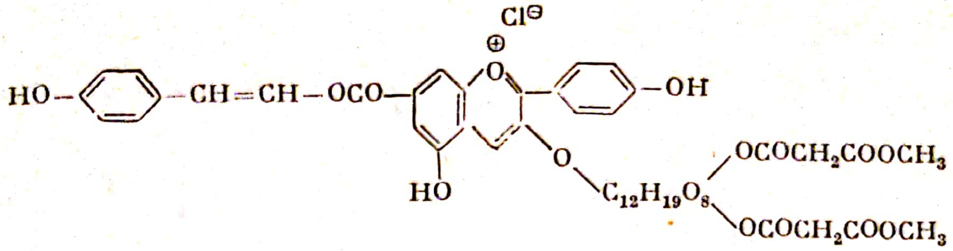
Monoglicozizi

Crizantemină	R=H,	R'= D-glucoză
Idaină	,,	R'= D-galactoză
Mecocianină	,,	R'= gentiobioză
Keracianină	,,	R'= ramnoglucoză
Rubrobrasină	,,	R'= (D-glucoză)$_3$
Bladhianină	R, R'=H	D-galactoză în C_7

Diglicozizi

Cianină	R = D-glucoză R'=D-glucoză
Prunicină	R = D-glucoză R'= L-arabinoză

Se găsesc în natură și antociani acilați, care au una sau mai multe grupări hidroxilice ale antocianidinei sau ale glucidei esterificate cu diferiți acizi carboxilici, cum sînt acidul malonic, acidul p-hidroxicinamic, acidul galic și alții. Astfel salvianina, antocian al pelargonidinei, conține trei radicali acil, unul al acidului p-hidroxicinamic, fixat la aglicon, și doi ai acidului malonic-monometilat, fixați la glucidă (P. Karrer și R. Widmer, 1929)



Salvianină (monardeină)

Antocianidinele se găsesc însoțite și de alte flavonoide, mai ales de flavonolii corespunzători, ceea ce dovedește corelația biochimică dintre antocianidine și flavonoli (J. B. Marbouse, 1960).

După T. A. Geissman, antocianidinele se găsesc în plante numai sub formă de glicozizi. Faptul că au fost găsite de unii autori antocianidine libere s-ar datora unei hidrolize a antocianilor, survenite în urma uscării plantelor sau a modului în care a fost executată extracția.

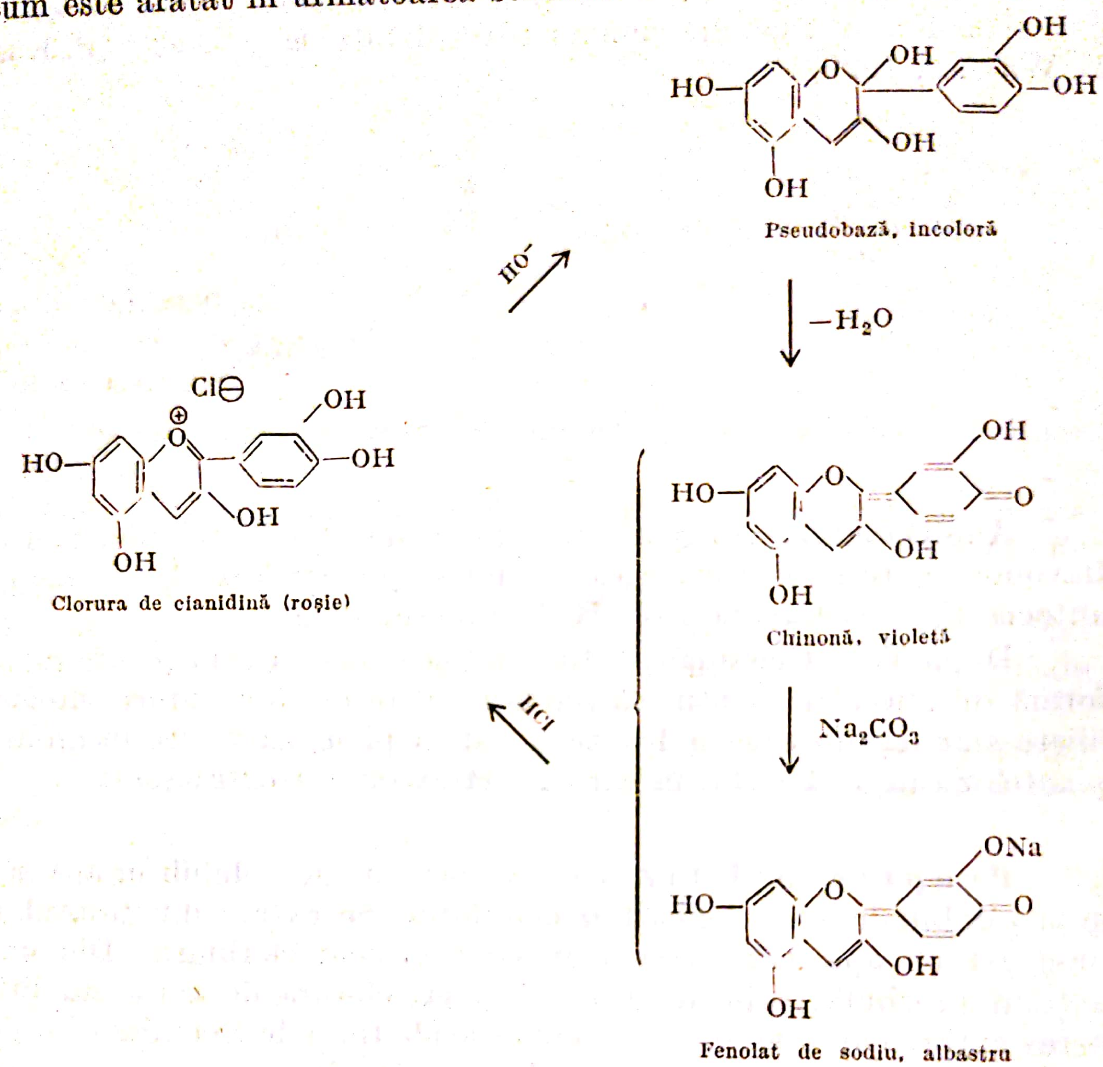
Proprietăți fizice. Antocianii sînt solubili în apă și alcool, greu solubili în eter, benzen și cloroform. Se extrag din țesutul vegetal proaspăt cu apă sau alcool care conține acid clorhidric. Din extractul obținut precipită, prin adăugare de eter, clorura de antocian. Prin fierberea extractelor apoase sau alcoolice acide timp de trei minute și păstrare la rece depun cristale de clorură de antocianidine.

Antocianii pot fi separați de antocianidine prin repartiție între apă și acetat de etil.

Atît antocianii cît și antocianidinele prezintă aproximativ aceeași absorbție între 200 și 600 $m\mu$ (Schou, 1927).

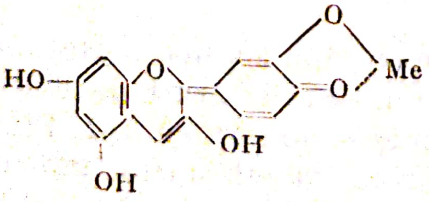
Proprietăți chimice. După cum s-a mai arătat, antocianidinele și antocianii formează cu acizii minerali săruri de culoare roșie care sînt, spre deosebire de flavone, stabile la diluare cu apă. Prin încălzirea antocianilor cu acizi are loc hidroliza, cu eliberarea antocianidinei, care cristalizează prin răcire sub formă de sare.

Prin tratarea cu alcalii sau cu acetat de sodiu a clorurii de antocian sau de antocianidină, culoarea roșie trece în violet. Se formează o pseudobază cu caracter carbinolic, care elimină apă și trece într-un derivat chinonic. Prin tratare în continuare cu carbonat de sodiu, culoarea violetă se schimbă în albastru, datorită formării unui fenolat al formei chinoide, după cum este arătat în următoarea schemă


Pseudobază, incoloră
HO⁻
−H₂O
Clorura de cianidină (roșie)
Chinonă, violetă
HCl
Na₂CO₃
Fenolat de sodiu, albastru

Aceste transformări explică utilizarea antocianilor ca indicatori acido-bazici.

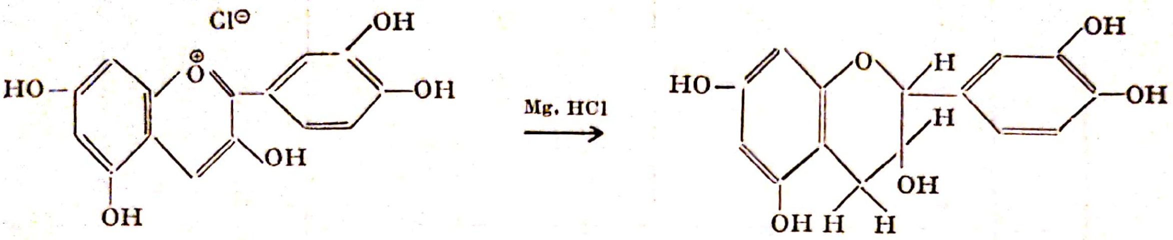
Antocianii și antocianidinele care au pe inelul B două sau trei grupări hidroxilice învecinate formează cu metalele (Al^{3+}, Fe^{3+}) complecși de culoare albastră închisă



$Me = {}^{1}/_{3}\,Fe^{3\oplus}$ sau $Al^{3\oplus}$

În funcție de pH-ul și conținutul în săruri a sucului vacuolar, în care sînt localizați în țesutul vegetal, antocianii se găsesc ca săruri de flaviliu roșii, sau sub formă chinoidă violetă, sau ca săruri complexe ale formei chinoide, albastre închise. De fapt culoarea țesutului vegetal mai depinde și de alți factori, dintre care un rol important îl are copigmentarea. Prin copigmentare se înţelege nu numai prezenţa altor pigmenţi însoţitori, ci şi a unor substanţe incolore cum sînt flavanonele, taninurile şi altele.

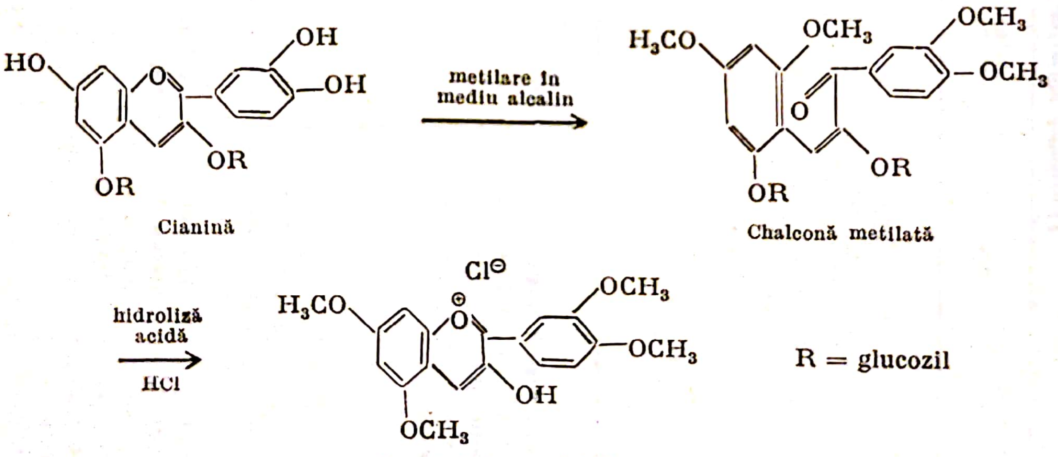
Prin reducere cu Mg + HCl antocianidinele trec în catechine (K. Freudenberg şi colab., 1925). Astfel, din cianidină rezultă d,1-epicatechină



Cianidină

d,1-Epicatechină

După poziţia ocupată de restul glucidic, diferiţii antociani pot avea unele proprietăţi particulare caracteristice. Astfel, antocianii care au restul glucidic fixat în poziţia 5 se deosebesc de ceilalţi antociani prin următoarea comportare : prin metilare în soluţie alcalină rezultă, din cauza mediului puternic alcalin, chalcona corespunzătoare metilată, care prin hidroliză, datorită hidroxilului din poziţia 5 liber, formează antocianidină tetrametilată. Cînd gruparea —OH din poziţia 5 este liberă se obţine chalcona metilată (C. G. Nordström, 1956)



Cianină

Chalconă metilată

Cianidină tetrametilată

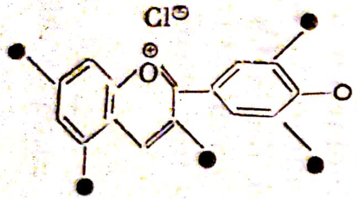
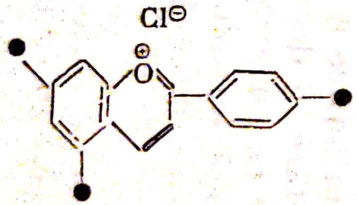
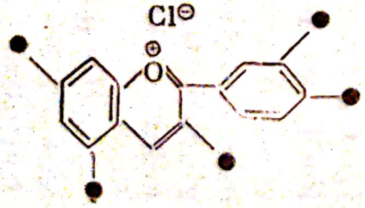
R = glucozil

Se constată de asemenea deosebiri în comportarea faţă de $FeCl_3$. La tratarea soluţiei clorhidrice a antocianidinelor cu o soluţie apoasă de $FeCl_3$ are loc o decolorare în decurs de 3 minute, la tratarea în aceleaşi condiţii a antocianilor ce au gruparea —OH de la C_3 liberă decolorarea este completă abia după 35 minute, iar în cazul antocianilor cu restul glucidic fixat la C_3 nu se observă decolorare nici după 3 zile (A. Leon şi colab., 1931).

Reprezentanţi. Antocianii izolaţi din diferite surse vegetale sînt prezentaţi în tabela 10, grupaţi după antocianidina eliberată prin hidroliză.

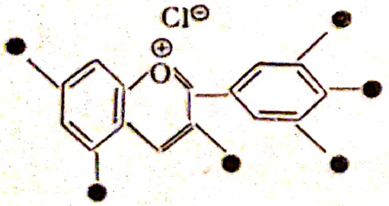
Tabela 10

Principalele antocianidine şi antociani

Denumirea şi formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul	Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
Ampelopsidină 		Ampelopsină 3-glucozid; Mauretinină probabil identică cu ampelopsina	cristalizat din HCl etanolic apos	*Ampelopsis quinquefolia*, *Mauritius purpur*, coaja trestiei de zahăr	R. Willstätter (1916); P. Karrer (1927); Rao (1938)
Apigenidină (Gesneridină) 	prisme roşii din HCl alcoolic p.t. peste 300 °C	Gesnerină 5-glucozid		*Gesneria fulgens*	G. M. Robinson şi colab. (1932–1934)
Cianidină 	ace lungi roşii-brune HCl alcoolic apos p.t. cu desc. peste 200 °C	Antirrhinină (probabil identică cu keracianina) ramnoglucozid	ace fine roşii	*Antirrhinum majus*, *Ribes sanguineum*, *Prunus cerasus*	R. Willstätter şi L. Zechmeister (1914); A. Robertson şi R. Robinson (1928); R. Scott-Moncrieff (1930); T. J. Nolan şi colab. (1936); K. C. Li şi A. C. Wagenknecht (1956)

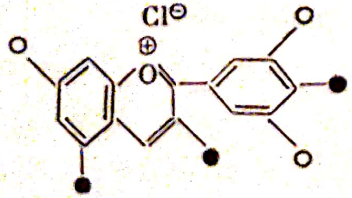
Cianină (shisonină) 3,5-diglucozid	foițe cu luciu metalic p.t. 203–204°C $[\alpha]_D -258°$ (HCl 0,05 %)	*Centaurea cyanus, Rosa gallica rubra, Althaea rosea, Papaver rhoeas, Perilla ocimoides. Ribes rubrum, Rubus idaeus*	E. Frémy și I. Cloëz, (1854); R. Willstätter (1913–1917); G. Currey (1922); L. Schmid și R. Huber (1913); C. Kuroda și M. Wada (1935–1939)
Crizantemină (asterină, kuromanină) 3-glucozid	prisme sau foițe roșii-brune p.t. (desc.) 205 °C	*Chrysanthemum indicum, Callistephus chinensis, Oenothera odorata, Sambucus nigra, Rubus fruticosus, Calycanthus fertilis*	R. Willstätter și E. K. Bolton (1917); R. Willstätter și Ch. L. Burdick (1917); M. Wada (1953); Th. J. Nolan și H. M. T. Casey (1931); H. T. Huang (1956); K. Hayashi și T. Noguchi (1954)
3-Glucozido-5-arabinozid		*Dahlia variabilis*, var. „Dandy" albastră	C. G. Nordström (1956)
Idaină 3-galactozid	prisme brune-roșii p.t. (desc.) 210 °C $[\alpha]_C -219°$	*Vaccinium vitis idaea*, coaja merelor roșii, *Fatsia japonica*	R. Willstätter și H. Mallison (1915); A. Robertson și R. Robinson (1927); Ch. E. Sando (1937); K. Hayashi (1940)
Ilicicianină probabil 3-primverozid		*Ilex crenata* (fructe)	K. Hayashi (1942)
Keracianină 3-ramnoglucozid	ace fine roșii	cireșe negre, *Canna generalis*	R. Willstätter și E. H. Zollinger (1917); A. Robertson și R. Robinson (1931); K. Hayashi și colab. (1955)
Licoricianină 3-glucozid, mai conține și xiloză, poziția nedeterminată		*Lycoris radiata*	K. Hayashi (1942)

Tabela 10 (continuare)

Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul	Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
		Mecocianină 3-gentiobiozid	ace microscopice roșii închis	*Papaver rhoeas, Prunus cerasus*	R. Willstätter și F. Weil (1917); K. C. Li și A. Wagenknecht (1956)
		Oleocianină probabil identică cu keracianina	ace microscopice roșii brune	măsline coapte	L. Musajo (1940)
		Rubrobrasină 3-triglucozid		*Brassica oleracea*	H. H. Stroh (1959)
		Sambucină probabil identică cu keracianina		*Sambucus nigra* (fructe)	P. Karrer și R. Widmer (1927); R. Scott-Moncrieff (1930)
		3-Diglucozido-5-monoglucozid		*Matthiola incana*	W. Seyffert (1962)
Delfinidină  	tăblițe violet închis p.t. peste 350°C	Avobanină 3,5-diglucozid mai conține și acid p-cumaric	ace roșii desc. peste 200 °C	*Commelina communis*	R. Willstätter și W. Mieg (1915); D. D. Pratt și R. Robinson (1925); Ch. Kuroda (1936)

Bladhianină 7-galactozid	Microcristale violet închis	*Bladhia sieboldii* (fructe)	Ping-Yuan Yeh și Pih-Kuci Huang (1961)
Delfină (avobanină A) 3,5-diglucozid	cristale cu luciu de bronz	*Salvia patens* (flori, albastru deschis), *Commelina communis* (flori), *Verbena hybrida*	T. M. Reynolds și colab. (1934); G. M. Robinson și R. Robinson (1934); Ch. Kuroda (1935, 1936); R. Scott-Moncrieff și V. C. Sturgess (1940)
Delfinină 3,5-diglucozid, mai conține și acid p-hidroxibenzoic (2 mol)	tăblițe sau prisme roșii închis p.t. desc. 200—203 °C $[\alpha]_{C} - 1364^\circ \pm 150^\circ$ (HCl 0,1 %)	*Delphinium consolida*	R. Willstätter și W. Mieg (1915)
Mono-arabinozid		*Anemone coronaria* (polen)	G. Tappi și A. Monzani (1955)
Mono-ramnozid		din colorantul Vicin din flori de *Vicia sativa*	P. Karrer și R. Widmer (1927)
3-Biglucozid (nasunină A)	ace aurii p.t. desc. 197 °C	*Linum grandiflorum*, var. *rubrum*, *Solanum melongena*	G. M. Robinson și R. Robinson (1931); Ch. Kuroda și M. Wada (1934, 1936)
Empetrină 3-galactozid	foițe roșii brune p.t. desc. 177 °C	*Empetrum nigrum* (fructe)	K. Hayashi și colab. (1952)
Gentianină (gentisină) 3-glucozid, conține și acid p-hidroxicinamic	p.t. 266—267°C	*Gentiana acaulis* și *vulgaris* (flori albastre)	P. Karrer și R. Widmer (1927)

Tabela 10 (continuare)

Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul	Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
		Hibiscină conține glucoză și o aldopentoză	ace sau prisme brune p.t. 178 °C	*Hibiscus sabdariffa*	R. Yamamoto și G. Osima (1933, 1937)
		Mirtilină a 3-glucozid	cristale roșii violet închis	*Viola tricolor* (flori albastru-violet), *Althaea rosea*	P. Karrer și G. Meuron (1933); P. Karrer și H. M. Weber (1936)
		Mirtilină b galactozid		din colorantul myrtillen din *Vaccinium myrtillus*	T. M. Reynolds și R. Robinson (1934)
		Nasunină 3-biglucozid, conține și acid p-cumaric	p.t. 197 °C	*Solanum melongena*, var. *esculentum* (fructe)	Ch. Kuroda și M. Wada (1933, 1936)
		Perillanină	plăci roșii brune, cu luciu metalic	*Perilla ocimoides* (frunze)	K. Kondo (1931)
		Violanină 3-ramnoglucozid, conține acid p-cumaric		*Viola tricolor* (flori albastru-violet închis) pînă la 33% din materialul uscat	R. Willstätter și F. J. Weil (1917); P. Karrer și G. Meuron (1933)
Hirsutidină 	prisme violet închis	Hirsutină	ace roșii p.t. (desc.) 150–153°C	*Primula hirsuta*	P. Karrer și R. Widmer (1927); R. Robinson și colab. (1930, 1932)

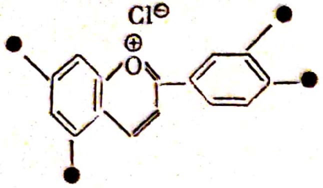
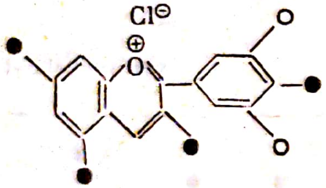
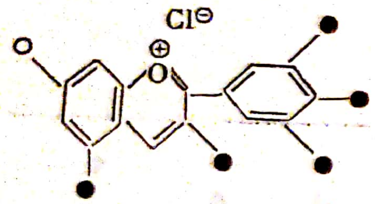
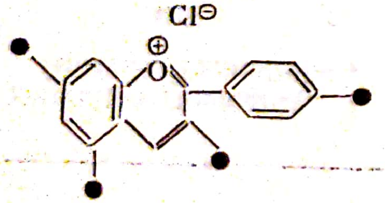
Luteolinidină 		Luteolinidin-5-diglucozid Luteolinidin-5-monoglucozid		*Bryum cryophilum*	G. Bendz şi colab. (1962)
Malvidină (Siringină, Önidină, Primulidină) 	ace brun închis din HCl diluat p.t. peste 300°C	Ensatină 3-biglucozid + acid p-hidroxicinamic	crist. roşii (desc.) 175 °C	*Iris ensata*	R. Willstätter (1914, 1917); W. Bradley şi R. Robinson (1928); P. Karrer şi R. Widmer (1927); K. Hayashi (1940)
		Malvină 3,5-diglucozid	prisme brun-roşii cu luciu verzui p.t. (desc.) 165 °C	*Malva sylvestris* (flori violete), *Primula viscosa* şi *integrifolia*, *Lespedeza thumbergii*	R. Willstätter şi W. Mieg (1915); R. Robinson şi E. S. Gatewood (1926); K. Hayashi şi colab. (1956)
		Negreteină 3-izorodeozoglucozid + acid p-cumaric	ace roşii sau globuri violet-brune	cartofi violeţi	I. Chmielewska (1936)
		Önină (ciclanină) 3-glucozid	prisme cu luciu verzui $[\alpha]_D -421°$	struguri negri (pieliţă), vinul roşu, *Cyclamen persicum* şi *europaeum*	R. Willstätter şi E. H. Zollinger (1915); P. Karrer şi R. Widmer (1927); A. Bell şi R. Robinson (1934)

Tabela 10 (continuare)

Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul	Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
		Primulină (uliginozină) 3-galactozid	ace sau prisme cu luciu de bronz	*Primula polyantha* și *sinensis, Vaccinium uliginosum, Empetrum nigrum, Bladhia sieboldii*	R. Scott-Moncrieff (1930); A. Bell și R. Robinson (1934); K. Hayashi (1949); K. Hayashi și colab. (1952); Ping-Yuan Yeh și Pih-Kuci Huang (1961)
Mirtilidină 		Alteină 3-glucozid		*Althaea rosea*	R. Robinson și colab. (1930); R. Willstätter (1915)
		Mirtilină 3-galactozid		*Vaccinium myrtillus, Althaea nigra*	R. Willstätter (1915); P. Karrer (1920)
Pelargonidină 	prisme roșii brune	Calistepină 3-glucozid	ace roșii cu luciu de bronz	*Callisthepus chinensis, Aster chinensis*	R. Willstätter și L. Zechmeister (1914); R. Robinson (1934); R. Willstätter și Ch. L. Burdick (1916); A. Robertson și R. Robinson (1927, 1928)
		Fragarină 3-galactozid	ace roșii închis	*Fragaria vesca* și *virginiana*	P. V. Nair și R. Robinson (1934); R. Robinson și H. Smith (1955)
		Pelargonină (punicină, salvinină, monardină) 3,5-diglucozid	ace roșii p.t. desc. 180—184°C $[\alpha]_D$ —244°C (HCl 0,1 n)	*Pelargonium zonale* și *peltatum, Centaurea cyanus, Punica granatum, Dahlia* — varietăți roșu aprins	R. Willstätter și E. K. Bolton (1914); R. Willstätter și H. Mallison, (1914); P. Karrer și R. Widmer (1927)

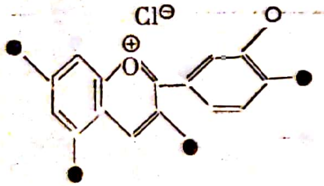
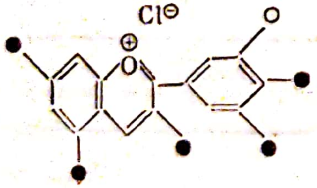
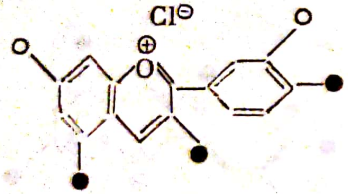
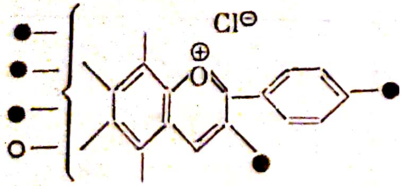
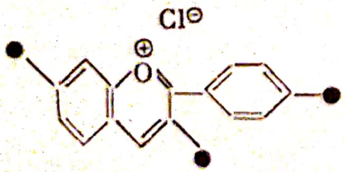
		Pelargonidin-3-ramnoglucozid		*Colombia thyracanthus rutilans*	G. M. Robinson şi R. Robinson (1934)
		Pelargonidin-3-gentiobiozid		*Campanula medium, Tropaeolum majus, Papaver nudicaule*	G. M. Robinson şi R. Robinson (1931)
		Salvianină (monardeină) formula v. p. 873	pulbere roşie $[\alpha]_D -374,5°$ (HCl 0,1 n)	*Salvia splendes* şi *coccinea* *Monarda didyma*	R. Willstätter şi E. K. Bolton (1917); P. Karrer şi R. Widmer (1927, 1928)
Peonidină 	ace prismatice brune	Oxicoccianină 3-glucozid	ace prismatice brun închis	*Oxycoccus macrocarpus* *Viola tricolor* (flori albastru-violet)	R. Willstätter şi T. J. Nolan (1915); K. E. Grove şi R. Robinson (1931); P. Karrer şi G. Meuron (1933)
		Peonină 3,5-diglicozid	ace brune-roşii p.t. (desc.) 165–167 °C $[\alpha]-191°$ (HCl 0,1 n)	*Paeonia officinalis Pharbitis nil*, frunze tinere de diferite plante, *Chlamydomonas eugametos* (0,3% din alga uscată)	T. J. Nolan şi colab. (1926); T. Kataoka (1937); J. R. Price şi V. C. Sturgess (1938); R. Kuhn şi I. Löw, (1949)
		Peonidin-3-biglucozid		*Fuchsia magellanica* (frunze tinere)	J. R. Price şi V. C. Sturgess (1938)
Petunidină (Muscadinidină) 		Muscadinină probabil 3,5-diglucozid	cristale brun-roşcat p.t. (desc.) 184 °C	*Vitis rotundifolia* (pieliţa boabelor)	R. Robinson şi colab. (1931); W. L. Brown (1940)

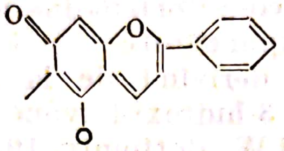
Tabela 10 (continuare)

Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul	Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
		Petunină probabil 3,5-diglucozid	tăblițe cu luciu de cupru p.t. aprox. 178 °C	*Petunia hybrida*	R. Willstätter și C. L. Burdick (1917); J. C. Bell și R. Robinson (1934)
		Petunidin-5-xilozid		*Lavandula pedunculata*	A. L. Maroto (1952)
Rosinidină 		Rosindin-3,5-diglucozid (probabil)		*Primula rosea* și *polyanthus*	J. B. Harborne (1958)
Tuberidină 	subst. brună amorfă			cartofi de culoare violetă	I. Chmielewska (1956)
Nudicaulidină 		Nudicaulină		*Papaver nudicaule*	J. R. Price și colab. (1939)

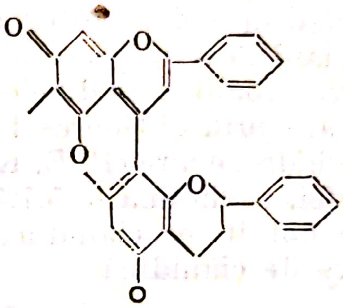
CETOFLAVENE (CHINONFLAVENE)

Un grup mic de substanţe colorate, numite cetoflavene, care însoţesc unele răşini, pot fi considerate că derivă de la flavenă. Culoarea lor intensă se datoreşte prezenţei în moleculă a unei structuri chinonice.

Dracorodina şi dracorubina au fost izolate din răşina numită „Sanguis draconis" (sau „sînge de nouă fraţi"), care se obţine din fructele de *Calamus draco*, *Daemonorops draco*, *Dracaena draco*, *D. cinnabri* şi *Pterocarpus draco* (G. Hesse, 1936, H. Brockmann şi colab., 1936/37, 1940; O. A. Collins şi colab., 1950).



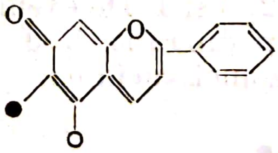
Dracorodină



Dracorubină

Dracorodina cristalizează din metanol diluat sub formă de prisme roşii (p.t. 168—169°C, desc.), iar dracorubina din metanol + benzen sub formă de plăci roşii (p.t. 315°C). Structura celor două substanţe a fost confirmată prin sinteză (H. Decker şi Th. v. Fellenberg, 1907, 1909; A. Robertson şi W. B. Whalley, 1950).

Carajurina a fost izolată din frunzele de *Bignonia chica* (E. Chapman şi colab., 1927). Cristalizează din benzen cu urme de piridină sub formă de ace roşii (p.t. 205—207°C). Carajurina a fost obţinută şi prin sinteză (L. Ponniah şi T. R. Seshadri, 1955).



Carajurină

Carajurina pare să fie însoţită în cantităţi mici de o substanţă înrudită, **carajurona**, $C_{15}H_9O_5.OCH_3$ (p.t. 183—186°C).

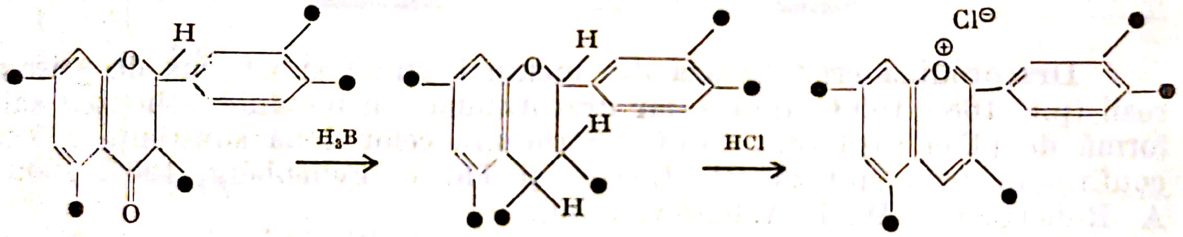
PROANTOCIANIDINE ŞI PROANTOCIANI (leuco-antocianidine şi leuco-antociani)

Denumirea de leuco-antocianidine a fost introdusă de O. Rosenheim (1920) pentru acele flavonoide incolore care formează cu acizii minerali antocianidine. Astfel de substanţe au fost descrise şi de M. S. Ţvet (1914).

Primele leuco-antocianidine au fost extrase din struguri negri necopţi, struguri albi copţi şi din frunze tinere de *Vitis vinifera*. Aceste flavonoide au fost considerate de O. Rosenheim ca pseudobaze ale antocianidinelor. Ulterior s-a dovedit însă că aceste flavonoide sînt compuşi hidroxilaţi şi metoxilaţi care derivă de la flavan-3,4-diol. În ultimul timp s-au putut obţine şi determina formulele mai multor leuco-antocianidine, surse valoroase fiind diferite taninuri şi unele droguri.

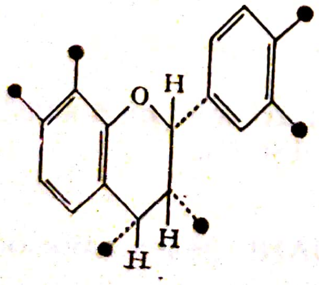
Deoarece denumirea de leuco-antocianidine nu este corespunzătoare, termenul de leuco-derivat avînd un alt sens în chimia coloranţilor, K. Freudenberg şi K. Weinges (1958) propun înlocuirea denumirii de leuco-antocianidine cu aceea de proantocianidine. Totuşi în literatura de specialitate se menţine încă denumirea de leuco-antocianidine precum şi aceea de leuco-antociani pentru glicozizii corespunzători.

Structura proantocianidinelor, ca derivînd de la flavan-3,4-diol, a fost confirmată prin obţinerea lor din 3-hidroxi-flavone sau 3-hidroxi-flavanone prin hidrogenare (F. E. King, şi W. Bottomly, 1954 ; H. H. Kepler, 1957). Astfel, taxifolina (3,5,7,3′,4′ pentahidroxi-flavanona) se reduce cu hidrură de bor în procianidină care sub acţiunea acidului clorhidric trece în clorura de cianidină

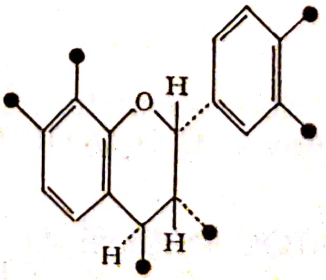


Taxifolină Procianidină Clorură de cianidină

Proantocianidinele pot avea mai mulţi izomeri datorită orientării spaţiale la atomii de carbon 2, 3 şi 4. De exemplu au fost izolaţi din plante o serie de perechi epimere care diferă la C_4 (J. W. Clark-Lewis, 1955—1961) cum sînt melacacidina şi izomelacacidina



Melacacidină

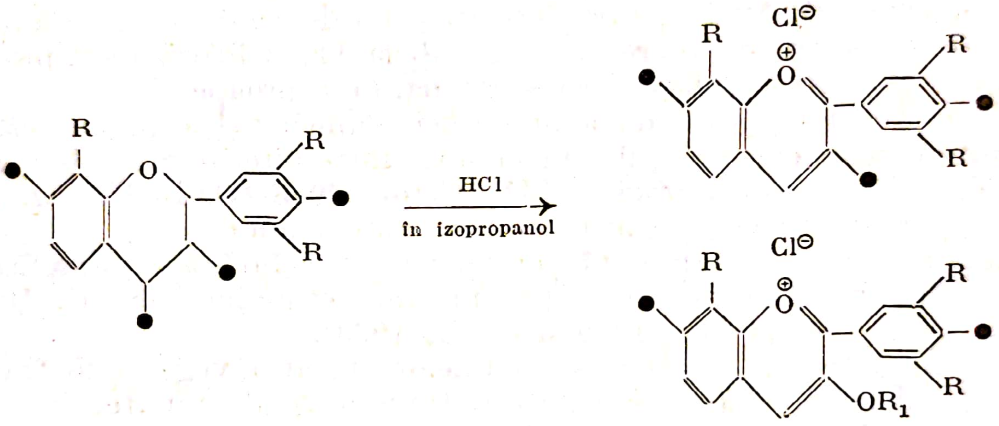


Izomelacacidină

În cazul propelargonidinei s-au izolat din diferite surse vegetale trei izomeri, unul levogir şi doi dextrogiri (T. R. Seshadri, 1958/59).

Proprietăţi fizice. Deoarece proantocianii sînt substanţe greu de obţinut în stare cristalină, pentru caracterizarea lor se folosesc eterii lor (la grupările fenolice) sau 3,4-diacetaţii, aceştia fiind mai bine cristalizaţi, cu p.t. mai nete. Sînt insolubili în eter, cloroform, eter de petrol şi solubili în apă, alcool, acetonă. Activitatea optică se determină de obicei în metanol, sau acetonă-apă 1 : 1.

Proprietăţi chimice. Principala comportare chimică este transformarea proantocianidinelor sub acţiunea acizilor la cald în antocianidine. Mecanismul acestei reacţii constă în eliminarea unei molecule de apă cu pierderea grupării OH de la C_4 şi a atomului de H de la C_3. Viteza şi randamentul reacţiei de transformare sînt mai mari în condiţii anhidre (O. G. Roux şi K. Freudenberg, 1958). În acest caz rezultă pe lîngă antocianidină şi 3-eterul acesteia

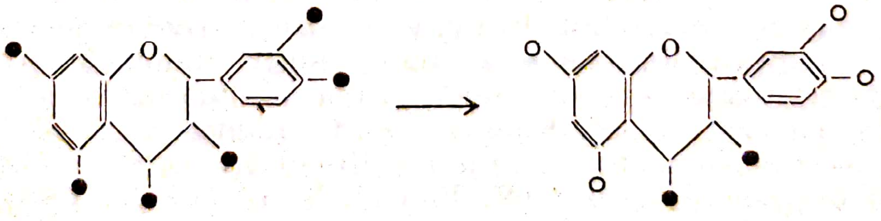


Proantocianidină
R = H sau OH

Antocianidine
R = H sau OH R_1 = izopropil

În prezenţa apei randamentul este sub 10%, iar în condiţii anhidre creşte, ajungînd pînă la 40%.

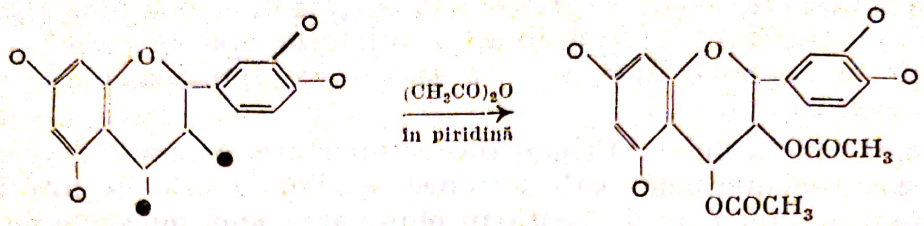
Proantocianidinele reacţionează cu diazometan, în soluţie alcoolică şi la rece, prin eterificarea grupărilor fenolice. Aceşti eteri sînt folosiţi pentru caracterizarea proantocianidinelor. De exemplu, în cazul procianidinei are loc următoarea reacţie



Procianidină

Tetra-O-metil procianidină

Grupările hidroxilice ale proantocianidinelor pot fi esterificate. Deosebit de valoroşi, pentru caracterizarea proantocianidinelor, sînt însă derivaţii micşti, cum sînt de exemplu diacetaţi eterii, substanţe frumos cristalizate cu p.t. nete.



Tetra-O-metil procianidină — Tetra-O-metil-diacetil-procianidină

Flavan-3,4-diolii, ca şi flavan-4-olii se condensează cu fenolii pentru a da 4-aril-flavani (B. R. Brown şi colab., 1961).

Proantocianidinele se pot polimeriza şi se pot combina cu aldehida formică formînd mase plastice (K. R. Laumas şi T. R. Seshadri, 1958).

Reprezentanţi. Au fost caracterizaţi şi s-a determinat formula numai la un număr restrîns de reprezentanţi (tabela 11). Glicozizii lor, proantocianii, nu au fost încă izolaţi şi cercetaţi mai îndeaproape.

Cercetarea mai profundă a proantocianidinelor şi a proantocianilor va permite cunoaşterea relaţiilor biochimice între diferite clase de compuşi flavonoidici. După unii autori (R. E. Alston, 1958; C. Li Kuang, 1959) proantocianii sînt precursori în biosinteza antocianilor.

Recent a fost determinată configuraţia absolută a (—)-profisetinidinei, (+)-mollisacacidinei şi a (+)-pro-robinetinidinei (S. E. Drewes şi D. G. Roux, 1963; C. P. Lillya şi colab., 1963).

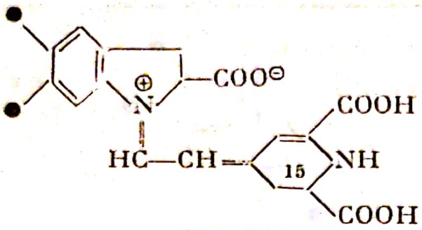
Pentru detectarea proantocianidinelor, ţesutul vegetal se tratează cu acid clorhidric 2n şi apoi se încălzeşte timp de 20 de minute. Pigmentul roşu format, de natură antocianidinică, se extrage cu alcool izoamilic (E. C. Bate-Smith, 1954). Antocianidina formată se identifică prin cromatografie pe hîrtie.

Prin această metodă de detectare au fost găsite proantocianidine în seminţele a 30 de specii aparţinînd la 28 de familii de plante (E. C. Bate-Smith şi P. Ribéreau-Gayon, 1959).

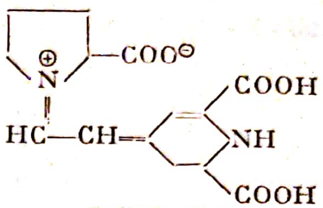
ANTOCIANI CU AZOT

Pigmentul roşu-violet, numit betanină, izolat din *Beta vulgaris* şi din alte plante aparţinînd ordinului *Centrospermae*, a fost considerat datorită conţinutului în azot şi a unor însuşiri asemănătoare antocianilor ca făcînd parte dintr-o nouă grupă de antociani şi anume a antocianilor cu azot (G. M. Robinson şi R. Robinson, 1932). Stabilirea structurii acestui pigment a întîmpinat dificultăţi, întrucît numai tîrziu a putut fi obţinut cristalizat (N. Piattelli şi L. Minale, 1962).

Betanina este însoţită de obicei şi de alţi pigmenţi roşii şi galbeni înrudiţi, numiţi betacianine respectiv betaxantine (A. S. Dreiding şi colab., 1957, 1961) precum şi de pigmenţi flavonici. Atît betacianinele cît şi betaxantinele sînt pigmenţi glicozidici, solubili în apă şi insolubili în solvenţi organici. La electroforeză migrează ca anioni, chiar şi la pH-ul 2,4, proprietate care permite separarea lor de pigmenţii flavonici obişnuiţi. Ei pot fi separaţi cromatografic, cel mai bine, pe răşini poliamidice. Prin hidroliza acidă a betaninei se obţine agliconul betanidina, sub formă de clorhidrat, şi D-glucoză. Toate betacianinele studiate pînă acum derivă de la betanidină sau de la izobetanidină (C_{15}-diastereoizomer).



Betanidină



Indicaxantină

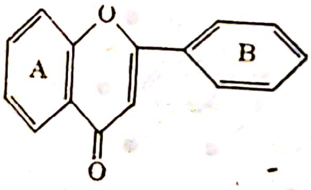
Recent a fost stabilită şi structura unei betaxantine, numită indicaxantină, izolată din *Opuntia ficus-indica* (M. Piattelli şi colab., 1964).

Cunoscîndu-se structura heterociclică azotată a betacianinelor şi betaxantinelor (cunoscute şi sub numele de flavocianine) denumirea de antociani cu azot devine improprie.

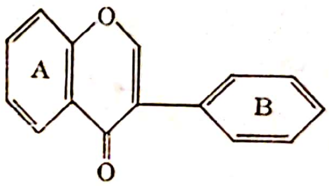
FLAVONE ŞI GLICOZIZI FLAVONICI

Flavonele sînt pigmenţi galbeni care se găsesc în flori, fructe şi frunze sub formă de glicozizi, iar în lemn şi scoarţă atît libere cît şi ca glicozizi.

După cum s-a mai arătat, flavonele sînt derivaţi ai flavonei, 2-fenil-cromona. În natură mai există încă o serie de compuşi flavonici care derivă de la 3-fenil-cromonă (izoflavona), numiţi izoflavone



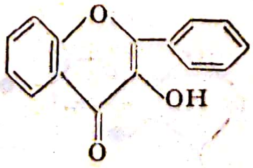
2-Fenil-cromonă
Flavonă



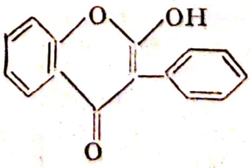
3-Fenil-cromonă
Izoflavonă

Numărul compuşilor izoflavonici naturali este mai mic decît al celor flavonici.

În general, grupările hidroxilice şi metoxilice se găsesc fixate în diferite poziţii pe inelele A şi B. Există însă unele flavone şi izoflavone care conţin o grupare hidroxilică sau metoxilică fixată pe heterociclu în poziţia 3 respectiv 2, care se numesc flavonoli şi izoflavonoli



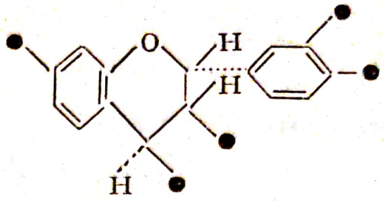
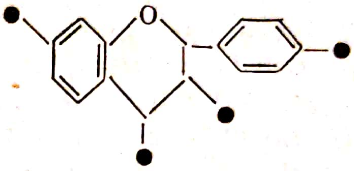
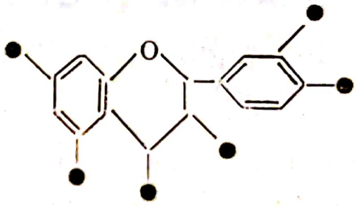
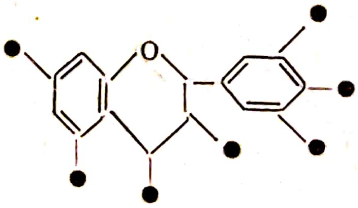
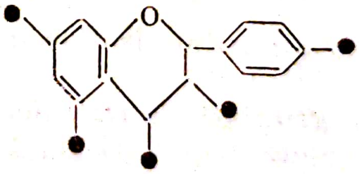
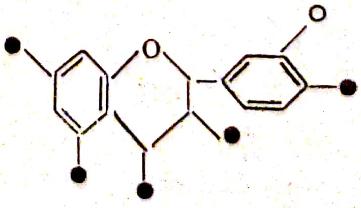
3-Hidroxi-flavonă
Flavonol



2-Hidroxi-izoflavonă
Izoflavonol

Tabela

Proantocianidine

Denumirea	Formula
(−)-Fisetinidol	
Guibourtacacidină	
(+)-Procianidină (Leuco-cianidină)	
(−)-Prodelfinidină (Leuco-delfinidină) (+)-Prodelfinidină	
(−)-Propelargonidină (Leuco-pelargonidină)	
Propeonidină (Leuco-peonidină)	

11

(leuco-antocianidine)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 211–214 °C $[\alpha]_D^{25}$ –8,6 (acetonă-apă 1 : 1)	*Acacia mollisima*	D.G. Roux și E. Paubus (1961)
	Guibourtia coleosperma, teosmanii și *demeusei*	D. G. Roux (1959)
$[\alpha]_D^{32}$ +125,2° (tetrametil eterul în etanol) hexaacetat p.t. 270°C tetra-O-metil-deriv. 198–208°C tetra-O-metil-diacetat 215–218°C	*Vitis vinifera*, fructe necoapte, frunze tinere, *Butea frondosa* (gumă)	O. Rosenheim (1920); G. M. Robinson și R. Robinson (1933); A. K. Ganguly și T. R. Seshadri (1959)
	Karada (scoarță), *Eucalyptus pilularis* (gumă), *Phyllanthus emblica*, *Myrica nagi* (scoarță)	A. K. Ganguly și T. R. Seshadri (1959); K. R. Laumas și T. R. Seshadri (1958); K. R. Laumas și T. R. Seshadri (lucrare nepublicată)
	Eucalyptus calophylla	A. K. Ganguly și T. R. Seshadri (1958, 1961)
	Eucalyptus marginata și *tereticornis*, *Scopolopendrium vulgare* (sporangi), alune americane (pieliță)	G. M. Robinson și R. Robinson (1933); F. Tayeau și J. Masquelier (1948)

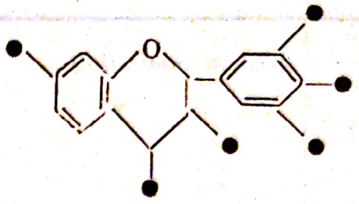
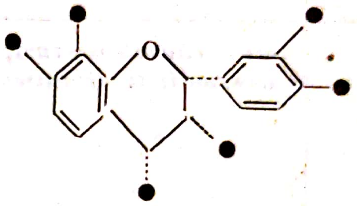
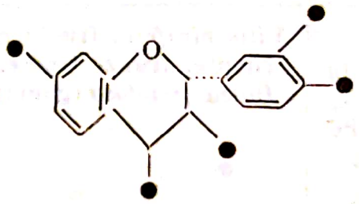
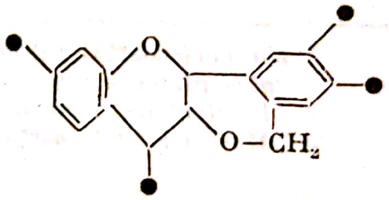
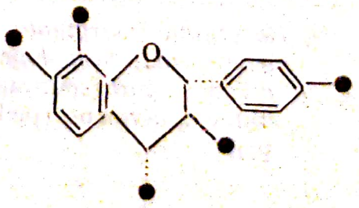
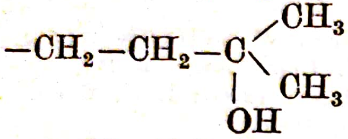
Denumirea	Formula
Prorobinetinidină (Leuco-robinetinidină)	
(—)-Melacacidină	
(+)-Molisacacidină (Gleditsină)	
Peltoginol	
(—)-Profisetinidină (Leuco-fisetinidină)	
(—)-Teracacidină	

Tabela 11 (continuare)

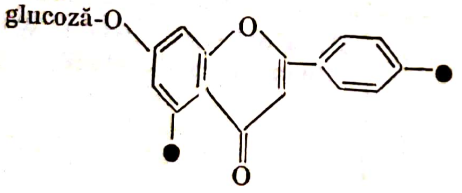
Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
$[\alpha]_D^{21}$ +3,7° 7,3′, 4′, 5′-tetra-O-metil p.t. 230–231°C diacetoxi derivat, p.t. 112–113°C		K. Freudenberg și D. G. Roux (1958)
	Acacia melanoxylon, harpophylla și excelsa	F. E. King și W. Bottomley (1954); J. W. Clark-Lewis și P. J. Mortimer (1960); J. W. Clark-Lewis (1962)
p.t. 125–130°C $[\alpha]_D^{18}$ + 12,6° (metanol)	*Acacia mollisima, Gleditschia japonica*	H. H. Keppler (1956,1957). D. G. Roux (1961) J. W. Clark-Lewis și colab. (1962)
$[\alpha]_D^{21}$ +273°	*Peltogyne porphyrocardia*	R. Robinson (1935); W. R. Chan și colab. (1958)
tri-O-metil derivat p.t. 135 °C $[\alpha]_D$ –12° (metanol)	*Schinopsis lorentzii*	D. G. Roux (1958)
7, 8, 4′-tri-O-metil p.t. 159°C $[\alpha]_D^{18}$ –65° (1% etanol)	*Acacia intertexta*	J. W. Clark-Lewis și colab. (1961, 1962)

Numărul şi poziţia diferită a grupărilor hidroxilice şi metoxilice sau a altor grupări sau catene, precum şi combinarea cu glucide diferite, explică apariţia în natură a unui număr mare de flavone şi glicozizi flavonici.

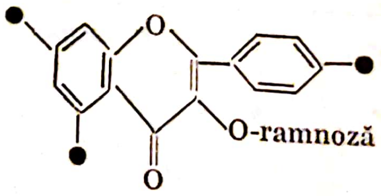
La cunoaşterea constituţiei compuşilor flavonici au contribuit în primul rînd cercetările lui A. G. Perkin şi St. Kostanecki. Au fost sintetizate numeroase flavone, dar nu toate au corespondent natural.

În natură s-au găsit peste o sută de compuşi flavonici. Numărul grupărilor hidroxilice şi metoxilice variază de la 2 pînă la 6. Grupările metoxilice se găsesc mai ales pe inelul B. Un număr mai mic de compuşi flavonici conţin grupe metil, dioximetilen sau catene mai lungi, de tipul  $-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)_2$ sau sînt condensaţi cu unele cicluri (v. tabela 12).

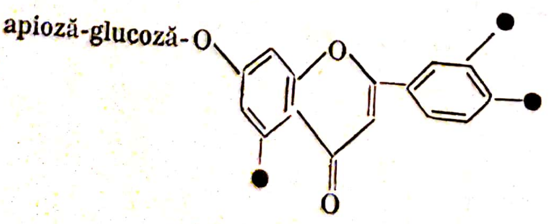
Glucidele care participă la construcţia glicozizilor flavonici sînt în primul rînd: D-glucoza, L-ramnoza, L-arabinoza, D-xiloza şi acidul D-glucuronic. Aceste glucide pot participa şi sub formă de biglucide sau triglucide, cum sînt: rutinoza, apioza, robinoza, soforoza şi altele. Recent a fost dovedită structura neohesperidozei (3-O-α-L-ramnopiranozil-D-glucopiranoză), biglucidă care participă la structura unor flavanon-glicozizi din fructe citrice cărora le conferă un gust amar (R. M. Horowitz şi B. Gentili, 1963). Resturile glucidice se găsesc fixate la una sau două din grupările hidroxilice ale compusului flavonic. Mai jos sînt date formulele unor glicozizi flavonici de diferite tipuri reprezentative.



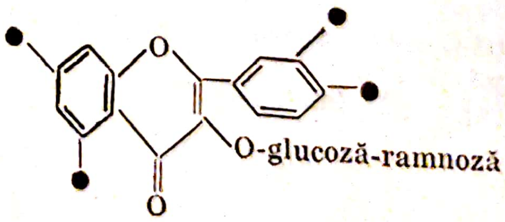
Apigenin-7-glucozid
Cosmossină



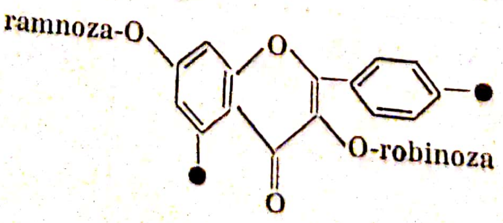
Camferol-3-ramnozid
Afzelină



Luteolin 7-apiozo-glucozid
Graveobiozid A



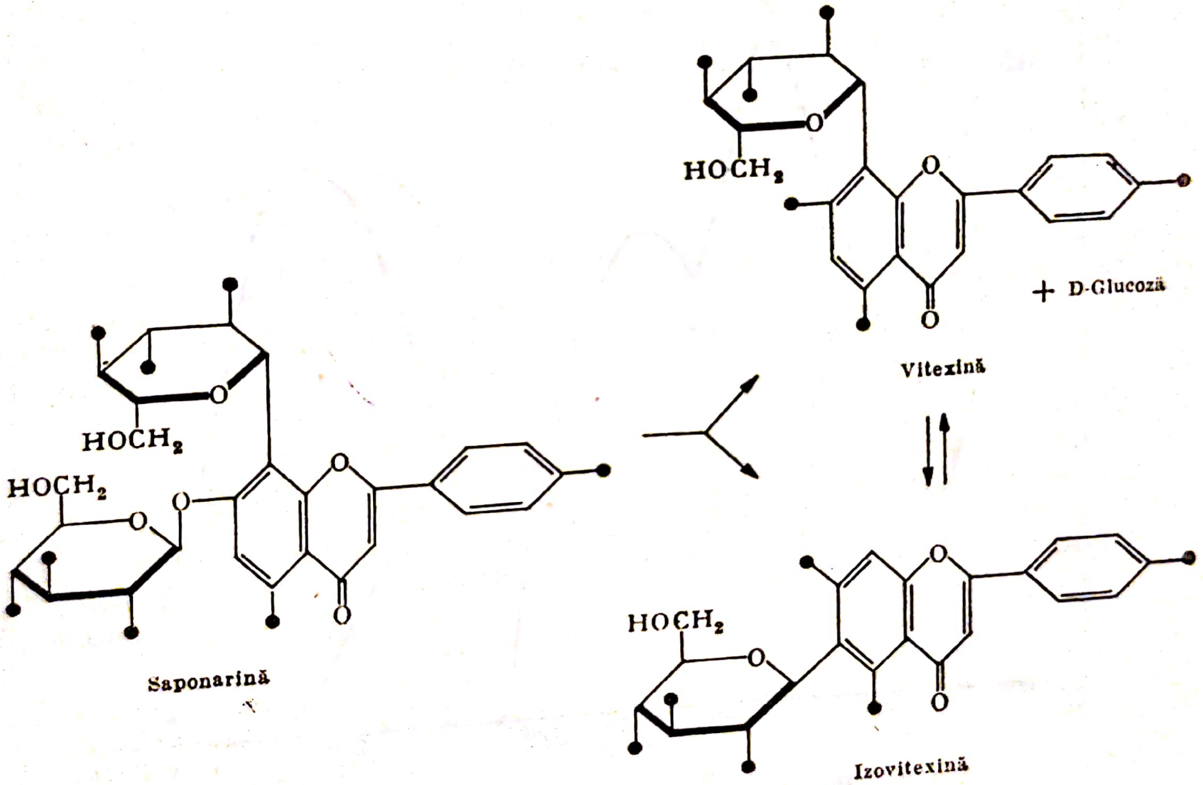
Quercetin-3-rutinozid
Rutină



Camferol-3-robinozid, 7-ramnozid
Robinină

Pe lîngă O-glicozizi se cunosc și cîțiva C-glicozizi flavonici, denumiți glicoflavone (E. C. Bate-Smith și T. Swain, 1960). Datorită rezistenței glicoflavonelor la hidroliză, în literatură se întîlnește și denumirea de glicozizi flavonici greu hidrolizabili. Glicoflavonele se găsesc în natură de cele mai multe ori legate O-glicozidic de încă un rest glucidic.

Prima glicoflavonă cunoscută a fost **vitexina**, 8-C-glicozidul apigeninei, izolată de A. G. Perkin (1898). Vitexina constituie agliconul saponarinei, un 7-O-glicozid, care prin hidroliză acidă se desface în vitexină și D-glucoză. Pe lîngă vitexină mai rezultă și saponaretină, un izomer al vitexinei numit și homovitexină sau izovitexină. Prin fierberea îndelungată cu HCl-metanolic a vitexinei sau a saponaretinei se obține un amestec în echilibru al celor două substanțe (W. H. Evans și colab., 1957 ; L. H. Briggs și Cambie, 1958 ; R. M. Horowitz și B. Gentili, 1964) conform următoarei reacții :



În ultimii ani s-au izolat încă unele glicoflavone (tabela 12) și s-au pus în evidență cromatografic și alte substanțe cu structură analogă (K. Egger, 1959 ; E. C. Bate-Smith și T. Swain, 1960 ; R. R. Paris și A. Charles, 1962).

Proprietăți fizice. Flavonele sînt substanțe cristalizate, colorate în galben. Glicozizii flavonici cristalizează bine, fiind solubili în apă, metanol și etanol. Solubilitatea flavonelor este însă variată.

Gruparea $-CO-C=C-$ are putere cromoforă mică, dar datorită conjugării cu nucleele aromatice precum şi datorită grupărilor hidroxilice, culoarea se intensifică. Un efect deosebit asupra închiderii culorii galbene au grupările hidroxilice din 3′ şi 4′ datorită posibilităţii de formare a unei structuri chinoide.

Flavonele prezintă în UV două sau trei benzi de absorbţie. Grupările hidroxilice din anumite poziţii au efect batocrom caracteristic (D. Pillon, 1954), iar transformarea acestora în grupări metoxilice are un efect hipsocrom. Determinarea poziţiei benzilor de absorbţie în UV permite caracterizarea compuşilor flavonici (v. fig. 1).

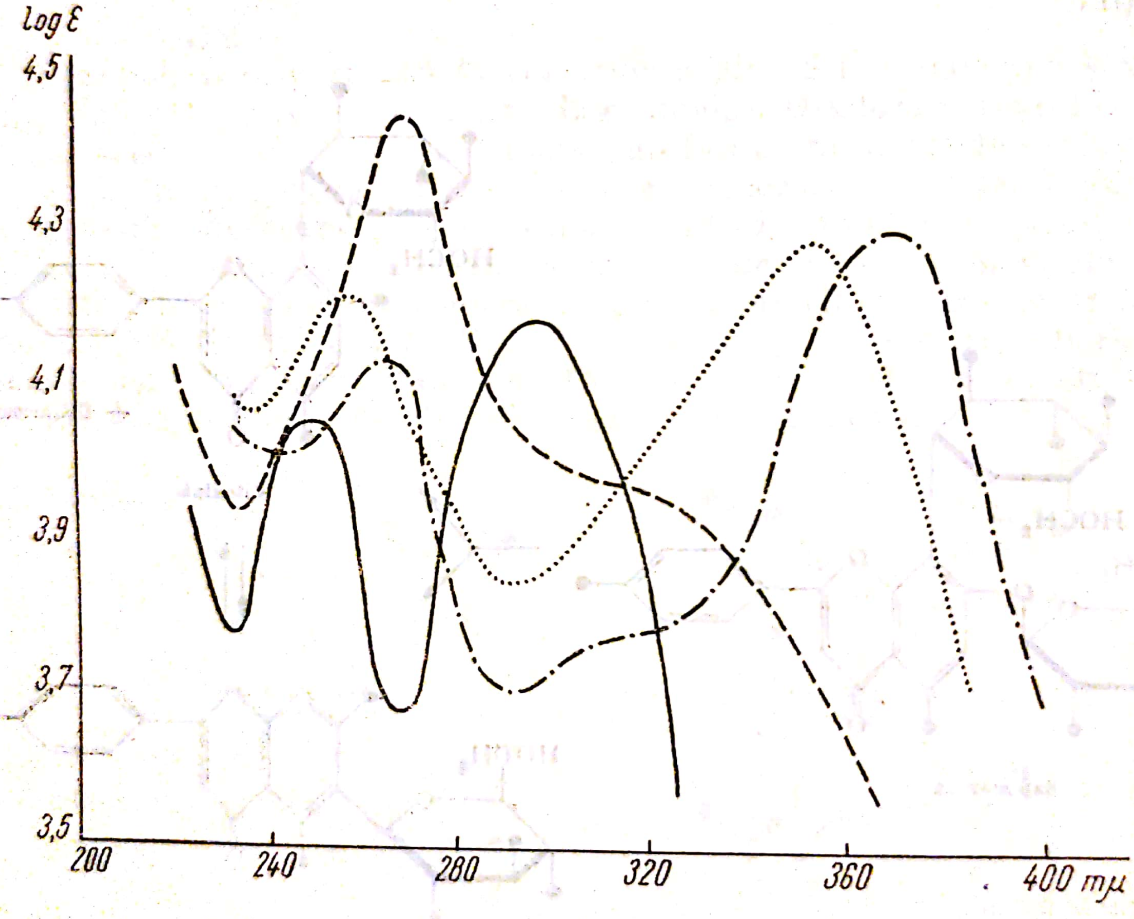
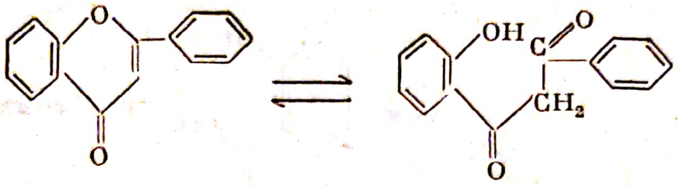


Fig. 1. — Curbe de absorbţie în UV
——— flavonă; — — — chrisină; . . . . luteolină; — . — . — camferol.

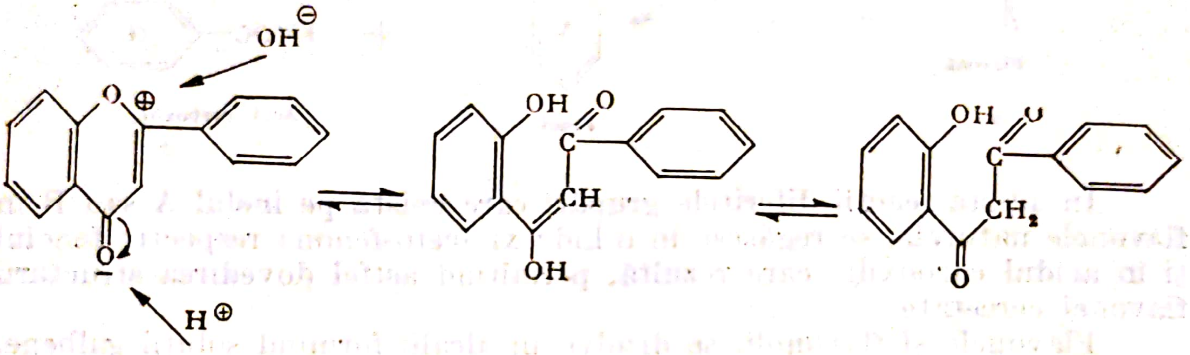
Proprietăţi chimice. Pe lîngă reacţia de hidroliză (v. p. 788) glicozizii flavonelor prezintă o serie de proprietăţi ce se datoresc agliconului.

Acţiunea alcaliilor şi acizilor. Sub acţiunea alcaliilor inelul pironic se deschide, stabilindu-se un echilibru între flavonă şi dicetona rezultată.

Acest echilibru există şi în mediu acid, dar acesta favorizează forma ciclizată în timp ce mediul bazic favorizează forma aciclică

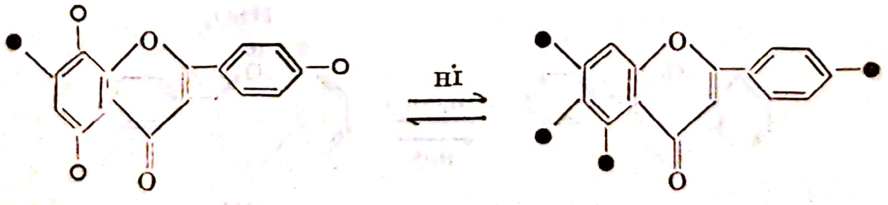


Mecanismul acestei reacţii s-ar datora activităţii electrofile de la atomul de carbon 2, conform reacţiei (S. K. Mukerjee şi colab., 1953) :



Prezenţa unei grupări hidroxilice în C_3, caracteristică flavonolilor, micşorează activitatea electrofilă din C_2 datorită unui mecanism electromer. Acţiune asemănătoare are şi gruparea 3-fenil a izoflavonolilor. Astfel, flavonolii şi izoflavonele sînt mai rezistente la acţiunea alcaliilor.

Reacţia de deschidere a ciclului pironic fiind reversibilă, alcaliile şi acizii pot avea acţiune izomerizantă asupra flavonelor. De exemplu, la demetilarea cu HI a 7-hidroxi-5,8,4′-trimetoxiflavonei s-a constatat că rezultă 5,6, 7,4′-tetrahidroxiflavona (F. Wessely şi colab., 1932). Schimbări izomere asemănătoare s-au constatat şi la alte flavone care au aranjamentul 5,7,8 sau 5,8 şi care se transformă în compuşi 5,6,7 respectiv 5,6-substituiţi

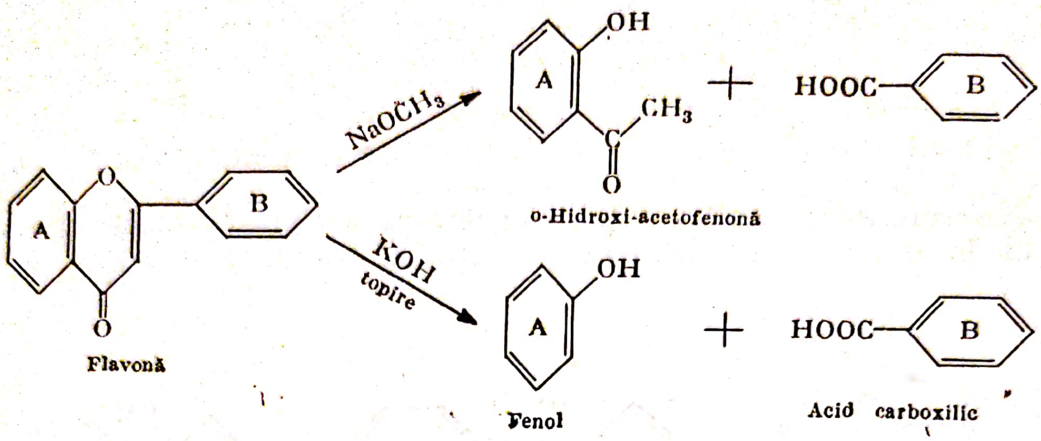


7-Hidroxi. 5. 8. 4′-trimetoxiflavonă 5, 6,7 4′-Tetrahidroxiflavonă

Astfel de reacţii de izomerizare sub acţiunea acizilor au fost folosite în scopuri preparative (P. I. Rao şi colab., 1949).

Schimbări izomere s-au putut constata şi sub acţiunea alcaliilor (V. B. Mahesh şi colab., 1954). În cele mai multe cazuri însă, în mediu alcalin sau de alcoxizi, deschiderea ciclului pironic este urmată de ruperea catenei.

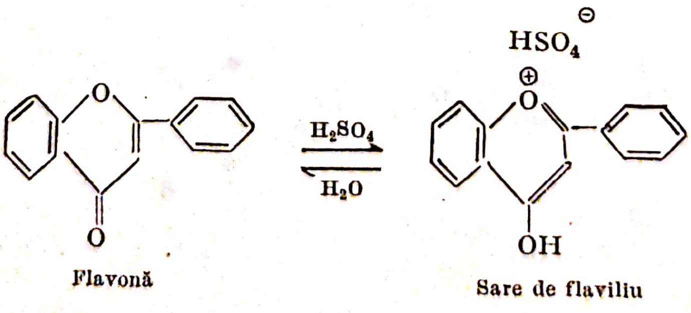
Poziția unde se face ruperea depinde de condițiile de lucru și de natura substituenților din C_3, ducînd la următorii produși principali



În aceste reacții diferitele grupări care există pe inelul A sau B în flavonele naturale, se regăsesc în o-hidroxi-aceto-fenona respectiv fenolul și în acidul carboxilic care rezultă, permițînd astfel dovedirea structurii flavonei cercetate.

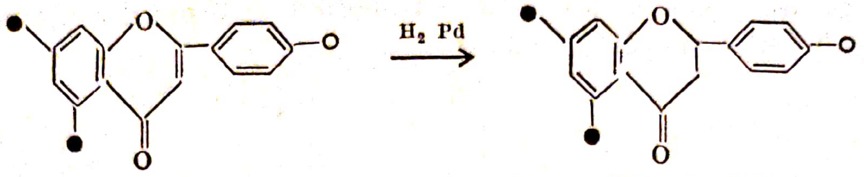
Flavonele și flavonolii se dizolvă în alcalii formînd soluții galbene, destul de stabile, atunci cînd flavona nu conține mai mult de cinci grupări hidroxilice sau trei grupări hidroxilice învecinate. Soluțiile în alcalii ale flavonelor superior hidroxilate suferă prin păstrare o schimbare a culorii, uneori destul de rapidă. Cercetări mai amănunțite referitoare la aceste schimbări a flavonelor și flavonolilor au fost efectuate de L. R. Row și T. R. Seshadri (1945).

Acidul sulfuric concentrat dizolvă multe flavone, dînd soluții colorate galben intens, datorită formării unor săruri de flaviliu. Prin diluare cu apă, sarea de flaviliu hidrolizează și compusul flavonic precipită. Prezența grupărilor hidroxilice pe inelul A și B măresc bazicitatea flavonei (L. H. Briggs și R. H. Locker, 1951)



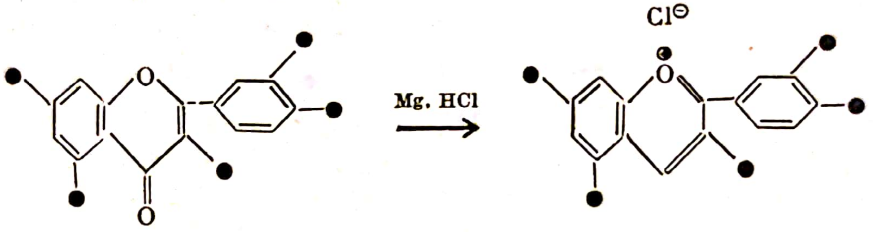
Hidrogenarea. Flavonele se transformă prin hidrogenare în alte flavonoide cu grad de oxidare mai redus.

Prin hidrogenarea flavonelor cu negru de paladiu în tetrahidronaftalină are loc adiția hidrogenului la dubla legătură din inelul pironic; se obțin flavanonele corespunzătoare, sau în unele cazuri, prin deschiderea ciclului, dihidrochalcone (J. Massicot şi colab., 1954). De exemplu acacetina a fost transformată în izosacuranetină, conform reacţiei



Acacetină Izosacuranetină

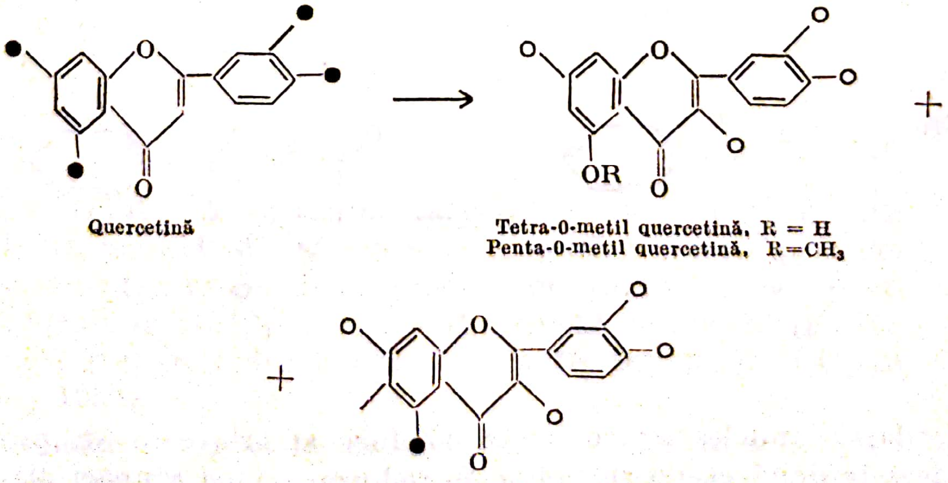
Prin reducere cu Mg şi HCl în metanol apos sau cu hidrură de litiu şi aluminiu, flavonolii pierd gruparea carbonil, rezultînd antocianidine. Astfel, din quercetină se obţine clorură de cianidină (R. Willstätter şi H. Mallison, 1914), transformarea fiind însoţită de schimbarea culorii din galben în roşu



Quercetină Clorură de cianidină

Această reacţie se foloseşte ca test pentru identificarea flavonolilor.

Metilarea şi demetilarea. Grupările hidroxilice ale flavonelor pot fi metilate, gruparea din poziţia 7 fiind cea mai reactivă, iar gruparea din poziţia 5 mai puţin reactivă, datorită chelatizării. Metilarea cu ICH_3 se petrece în mediu alcalin, de KOH (A.G. Perkin 1899—1913) sau de $NaOCH_3$ (W. Baker şi R. Robinson, 1926). S-a constatat că în aceste condiţii se petrece şi o metilare „nucleară" prin înlocuirea unui atom de hidrogen din nucleul A cu o grupare metil (A. C. Jain şi T. R. Seshadri, 1954). Derivaţii C-metilaţi sînt mai puţin solubili în solvenţi organici, ceea ce permite separarea lor. De exemplu, prin metilarea quercetinei se obţine derivatul 6-metilat al tetra-O-metil quercetinei

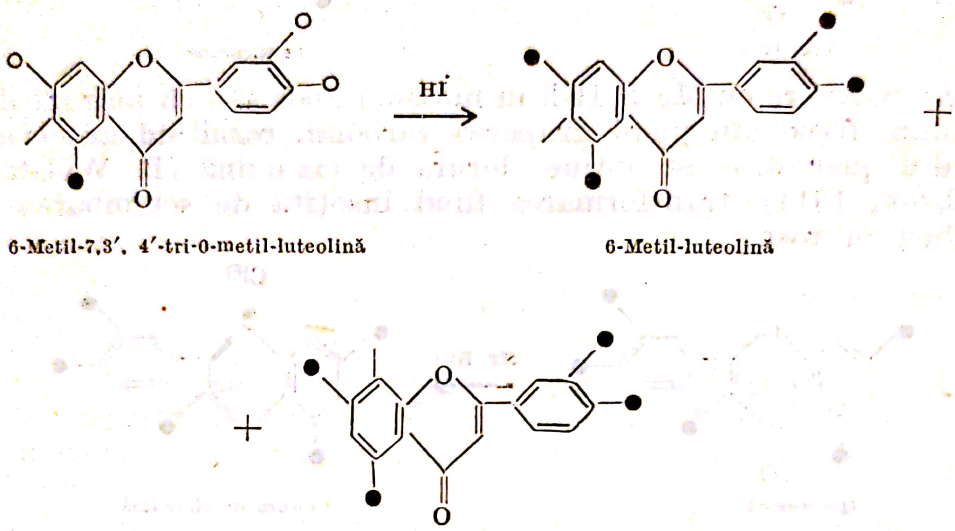


Quercetină

Tetra-0-metil quercetină, R = H
Penta-0-metil quercetină, R = CH_3

6-Metil-tetra-0-metil-quercetină

Demetilarea eterilor cu HI sau alți acizi produce în unele cazuri și o izomerizare. Astfel, 6-metil-7,3',4'-tri-O-metil-luteolina dă prin demetilare cu HI un amestec de 6-metil-luteolină și 8-metil-luteolină (N. R. Banerjee și T. R. Seshadri, 1954)



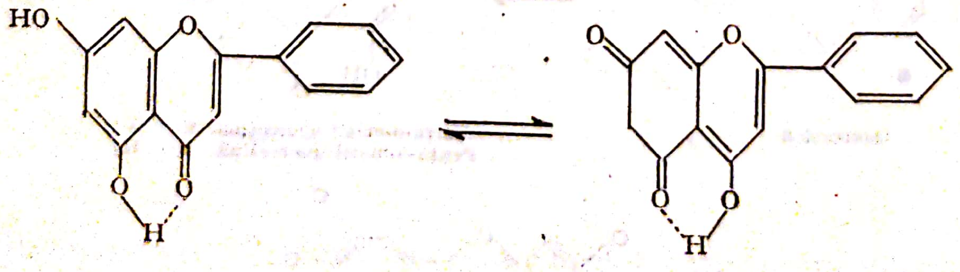
6-Metil-7,3', 4'-tri-O-metil-luteolină

6-Metil-luteolină

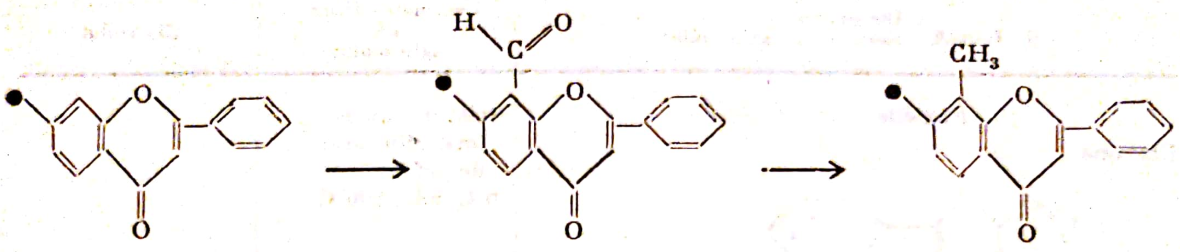
8-Metil-luteolină

Demetilarea eterilor se poate realiza și cu $AlCl_3$ anhidră, în diferiți solvenți. În aceste condiții are loc o demetilare selectivă în funcție de condițiile de lucru (S. N. Aiyar și colab., 1954).

Reacția de metilare „nucleară“ care se petrece la tratarea flavonelor cu ICH_3 în mediu alcalin este condiționată de prezența grupărilor hidroxilice în pozițiile 5 și 7 capabile să treacă în forma tautomeră β-dicetonică. Numai sub această formă este posibilă reacția de metilare „nucleară“.



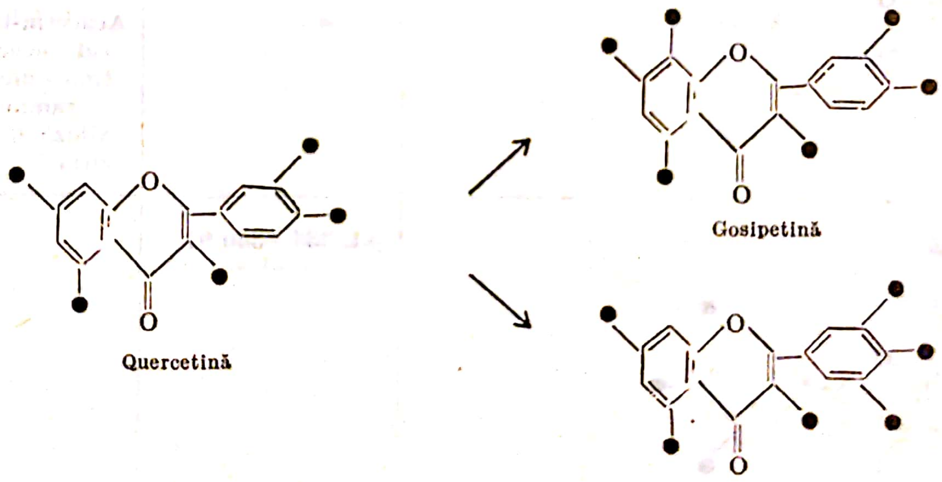
Metilarea „nucleară“ se poate conduce și printr-un alt procedeu, care cuprinde două etape și anume introducerea unei grupări aldehidice şi reducerea acesteia cu o cantitate calculată de hidrogen. Se obţin 8-metil-flavone sau dacă această poziţie nu e liberă, 6-metil-flavone.



7-Hidroxi-flavonă 8-Aldo-derivat 7-Hidroxi-8-metil-flavonă

În ultimii ani s-au descoperit şi unele flavone naturale care conţin o grupare metil în poziţia 6 sau 8 (tabela 12).

Oxidarea şi reducerea „nucleară". Oxidarea „nucleară" sau hidroxilarea flavonelor permite obţinerea unor compuşi superiori hidroxilaţi, pornind de la compuşi mai simpli. De exemplu prin hidroxilarea quercetinei în inelul A s-a obţinut gosipetina şi prin hidroxilare în inelul B, miricetina (K. V. Rao şi T. R. Seshadri, 1947, 1948).



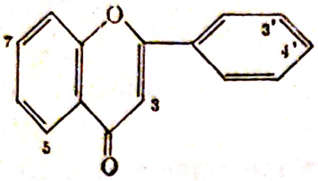
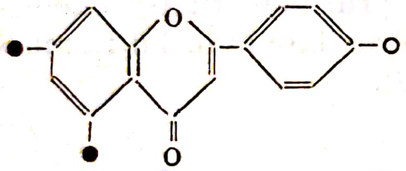
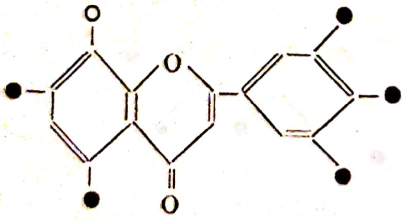
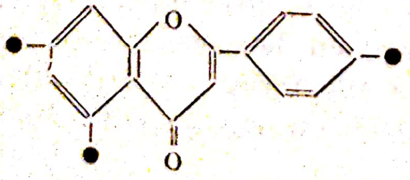
Quercetină Gosipetină Miricetină

Hidroxilarea în poziţia para are loc la tratarea cu o soluţie alcalină de persulfat, iar hidroxilarea în orto necesită o trecere prin două etape: introducerea unei grupări aldehidice prin tratare cu hexametilen-tetramină în mediu de acid acetic la cald, urmată de înlocuirea grupării aldehidice cu o grupare hidroxil printr-o reacţie Dakin cu H_2O_2 (A. C. Jain şi colab., 1955).

Formarea complecşilor cu metale. Flavonele care conţin o grupare hidroxilică în orto (I) sau peri (II) faţă de gruparea carbonil, precum şi

Tabela

Principalele flavone

Denumirea chimică și formula agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Flavone Flavonă 	cristale incolore din eter de petrol p.t. 99—100°C	
Acacetină (Linarigenină) 	ace gălbui din etanol p.t. (desc.) 258—262 °C	Acaciină (Linarină): acacetină + rutinoză în poziția 7
		Acacetin-triozid: acacetină + glucoză + ramnoză + xiloză în poziția 7
Acramerină 	p.t. 335—340 °C	
Apigenină 	foițe gălbui din etanol p.t. 347°C	

12

și glicozizi flavonici

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	sub formă de praf pe florile și capsulele de *Primula pulverulentum*	H. Müller (1915); W. C. Blasdale (1949)
cristale din etanol p.t. (desc.) 262—263 °C $[\alpha]_D$—85,3° (piridină)	*Robinia pseudacacia* (frunze), *Linnaria vulgaris* (flori), *Buddleia variabilis* (flori și frunze)	A. G. Perkin (1900), R. Robinson (1926); S. Hattori (1926); G. Zemplén și L. Mester (1951); T. Klobb și A. Fandre (1907), M. Gii (1933); W. Baker și colab. (1951)
cristale din butanol p.t. 262—263 °C $[\alpha]_D^{20}$—89,3° (piridină)	*Robinia pseudacacia* (frunze)	K. Freudenberg și L. Hartmann (1954)
	Gleditschia triacanthos (păstaie)	A. M. Gakhokidze și N. D. Kutidze (1948); I. K. Balasubramanian și colab. (1956)
	Reseda luteola, Antirrhinum majus, Matricaria chamomilla (flori), *Colchicum autumnale*	A. Lindenborn (1867); A. G. Perkin (1898); J. Czajkowski și colab. (1900); F. Šorm și colab. (1953); F. Šantavý și V. Mačák (1955); T. Harada și Y. Saiki (1956)

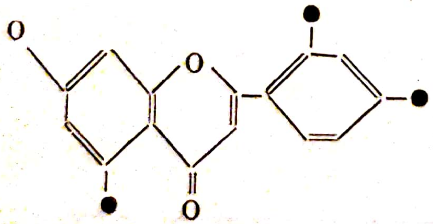
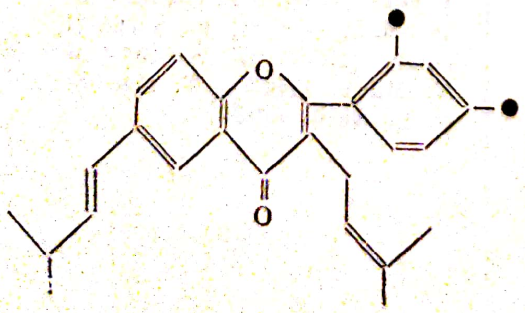
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		5-Glucozidul apigeninei
		4′-Glucozidul apigeninei
		7-Glucuronidul apigeninei
		Apiină : apigenină + glucoză + apioză în poziția 7
		Cosmosiină : apigenină + glucoză în poziția 7
		Roifolină 7-rutinozid
Artocarpetină 		
Artocarpină 		

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale pulverulente din apă p.t. 294–295 °C $[\alpha]_D^{22}$ –60,7° (piridină)	*Amorpha fruticosa*, *Apium petroselinum*	R. Goto şi M. Taki (1939); G. Zemplén şi L. Mester (1943) : Gerichten (1900)
	Dahlia variabilis (flori)	T. Swain (1953); C. G. Nordström (1958)
	Erigeron annuus (flori), *Antirrhinum majus* (flori)	K. Imai şi T. Mayama (1953); M. K. Seikel (1955)
ace incolore din etanol p.t. 228–232°C $[\alpha]_D^{20}$ –130°	*Apium petroselinum*, *A. graveolens*, *Vicia hirsuta* (frunze)	H. Braconnot (1843); A. Lindenborn (1867); E. Vongerichten (1901); C. G. Nordström şi colab. (1953); T. Nakaoki şi colab. (1955)
cristale din etanol p.t. 178°C din piridină apoasă p.t. 226–227 °C $[\alpha]_D^{17}$ –65,7° (piridină)	*Cosmos bipinnatus*, *Euphorbia thymifolia*, *Anthemis nobilis*, *Zinnia elegans*, *Dahlia variabilis*	T. Nakaoki (1936); M. Nagase (1942); F. B. Power şi H. Brownig (1914); T. Nakaoki (1941); C. G. Nordström şi T. Swain (1953); C. G. Nordström (1958)
ace din etanol 50% p.t. 250–265 °C $[\alpha]_D^{22}$ –23,5° (metanol)	*Rhus succedanea* (frunze), *Pseudaegle trifoliata* (frunze bătrîne), *Dahlia variabilis* (flori)	S. Hattori şi H. Matsuda (1952, 1953); S. Hattori şi colab. (1952); C. G. Nordström şi T. Swain (1953)
	Artocarpus integrifolia	K. G. Dave şi colab. (1956, 1960, 1961)
	Artocarpus integrifolia	K. G. Dave şi colab. (1962)

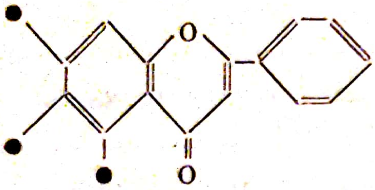
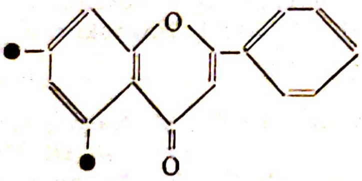
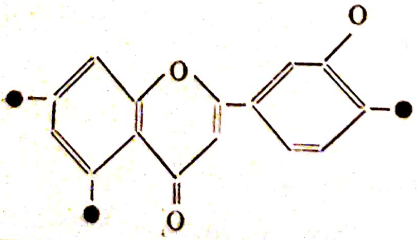
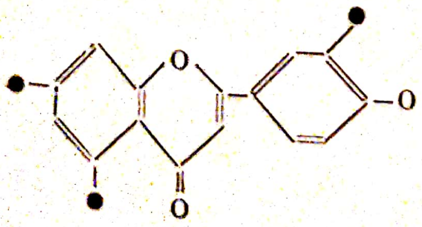
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Baicaleină (Noroxilină) 	prisme galbene aurii din metanol p.t. 264—265 °C (desc.)	Baicalină (baicalozid): baicaleină + acid glucuronic în poziția 7
		Tetuină: baicaleină + glucoză în poziția 6
Chrisină (Acid crisinic) 	tăblițe subțiri galben deschis din metanol p.t. 275 °C	
		Aequinoctină: chrisină + glucoză în poziția 7
		Chrisin-glucuronid
		Toringină: chrisină + glucoză în poziția 5
Chrisoeriol 	foițe aurii din etanol p.t. 324—325°C	Graveobiozid B: chrisoeriol + glucoză + apioză
Diosmetină 	ace din etanol p.t. 253—255 °C	Diosmină (barosmină): diosmetină + rutinoză în poziția 7

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
ace galbene deschis din metanol p.t. 223°C $[\alpha]_D^{18}$ −145° (apă + piridină)	*Scutellaria baicalensis* (rădăcină)	K. Shibata şi colab. (1923, 1930); S. Hattori (1932); P. K. Bose şi S. N. Bhattacharya (1936)
cristale galbene p.t. 112—114 °C	*Oroxylum indicum*	C. R. Mehta şi T. P. Mehta (1954)
	Populus piramidalis şi alte specii de *Populus* (muguri), *Pinus aristata, P. strobus* (lemn)	T. Emilewicz (1889) G. Lindstedt (1950)
p.t. 245°C	*Prunus aequinoctialis*	M. Hasegawa (1957)
ace galbene din metanol diluat p.t. 225—226°C $[\alpha]_D^{21}$ −112°	*Scutellaria galericulata*	C. A. Marsh (1955)
ace incolore din etanol 80 % p.t. 242 °C $[\alpha]_D^{25}$ −71,3	*Prunus toringo*	Y. Hirose (1920); S. Hattori (1943)
	Eriodictylon glutinosum *Apium graveolens*	F. B. Power (1907); A. Lovecy şi colab. (1930). M. O. Farooq şi colab. (1954)
cristale mici p.t. 280 °C	*Scrophularia nodosa, Hyssopus officinalis, Conium, Barosma, Hedeoma linaria, Citrus limon*	Oesterle şi Wander (1925); Z. Jerzmanowska şi L. Pijewska (1954); R. M. Horowitz (1956)

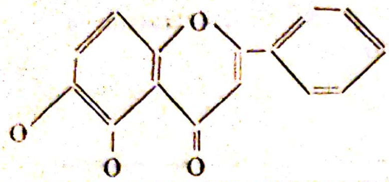
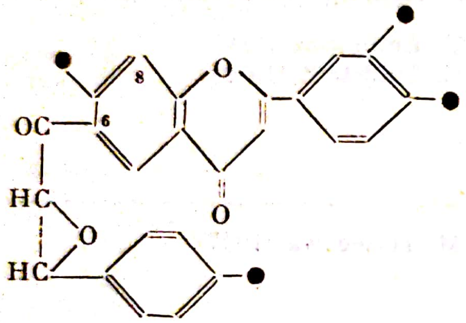
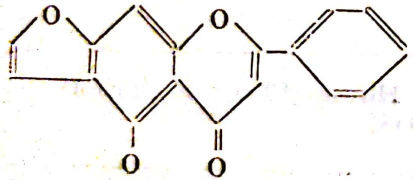
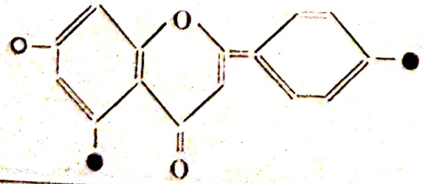
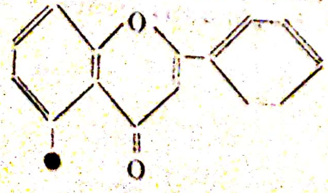
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
5,6-Dimetoxi-flavonă  	plăci din acetonă + metanol p.t. 198–199 °C	
Fagucetină (Garcinină)  catena eventual în poziția 8	ace galbene din metanol p.t. 288–290 °C	
Gamatină  	prisme din etanol p.t. 181–182 °C	
Gencvanină (Pudumetină)  	cristale din metanol p.t. 285–286 °C	Glucogencvanină (glucoza în poziția 5)
5-Hidroxi-flavonă  	ace gălbui din eter de petrol p.t. 156–157 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Casimiroa edulis (tulpină și scoarța rădăcinii)	J. Iriarte și colab. (1956)
	Garcina spicata și *ovalifolia*	A. G. Perkin și S. Phipps (1904); Y. Shimoda (1927); M. Murakami și T. Irie (1935)
	Pongamia pinnata	L. R. Row (1953–1956)
cristale din metanol p.t. 273°C	*Daphne genkwa, Prunus puddum, mume* și *caerasus* (lemn)	M. Nakao și K. F. Tseng (1932); N. Narasimhachari și colab. (1949); M. Hasegawa (1954, 1959)
	Primula imperialis și *verticillata*	P. Karrer (1941); W. C. Blasdale (1949)

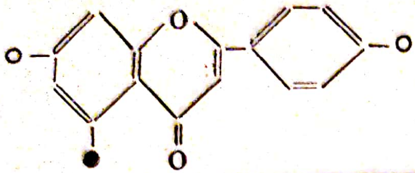
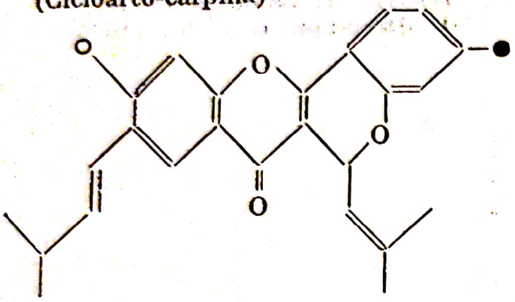
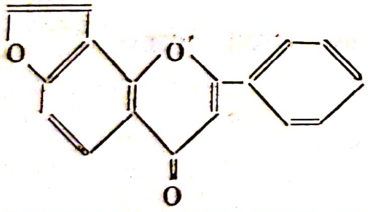
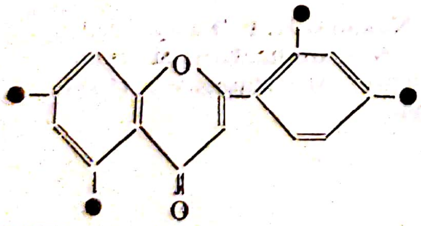
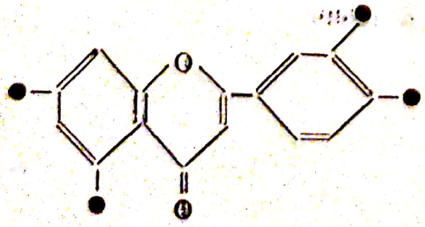
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
5-Hidroxi-7,4′-dimetoxi-flavonă 	ace galbene din etanol p.t. 172—174 °C	
Izoartocarpină (Cicloarto-carpină) 		
Lanceolatină B 	p.t. 135—142 °C	
Lotoflavină 		Lotusină ($C_{28}H_{31}O_{16}N$): lotoflavină + cianhidrina maltozei în poziția 7
Luteolină (Digitoflavonă) 	ace galbene din etanol diluat p.t. 328—330 °C	Arabinozidul luteolinei, (poziția nedeterminată)

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Betula verrucosa (muguri)	K. H. Bauer şi H. Dietrich (1933)
	Artocarpus integrifolia	K. Dave şi colab. (1962); P. M. Nair şi colab. (1963)
	Tephrosia lanceolata	S. Rangaswami şi B. V. R. Sastry (1952, 1955)
	Lotus arabicus	W. R. Dunston şi T. A. Henry (1901); M. L. Doporto şi colab. (1955)
	Reseda luteola, *Genista tinctoria*, *Antirrhinum majus*	Chevreul (1932); A. G. Perkin (1896); E. Diller şi St. Kostanecki (1901)
	Anthraxon hispidus	K. Hayashi şi T. Inoue (1949)

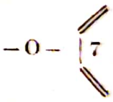
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Cesiozid: luteolină + primveroză
		7-Glucozidul luteolinei
		7-Diglucozidul luteolinei
		Graveobiozid A: luteolină + glucoză + apioză apioză-glucoză – 
		Cherofilina: luteolină + galactoză (poziție nedeterminată)
		Galuteolină: luteolină + glucoză în poziția 5
		Luteolozid: luteolină + glucoză (poziție nedeterminată)
		Paspalozid: luteolină + glucoză (poziție nedeterminată)

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 225–230 °C $[\alpha]_D^{20}$ −220° (0,1 n NaOH)	*Salix caesia*	J. Rabaté (1938, 1939)
ace galbene din etanol diluat p.t. 250–258 °C	*Digitalis purpurea, Humulus japonicus, Sophora angustifolia, Salix gymnolepsis, Coreopsis maritima*	H. Nakamura şi colab. (1936); S. Hattori şi colab. (1950, 1954); F. Fujikawa (1954); T. A. Geissman şi colab. (1956)
	Dahlia variabilis, varietate albastră şi albă (flori)	C. G. Nordström şi T. Swain (1953); C. G. Nordström (1958)
	Petroselinum crispum, Apium graveolens (seminţe)	C. G. Nordström şi colab. (1953); M. O. Farooq şi colab. (1954)
p.t. 260 °C	*Chaerophyllum silvestre* (flori şi capsule)	G. R. Clemo şi D. G. Felton (1949)
ace galbene din etanol diluat p.t. 260–280 °C	*Galega officinalis* (seminţe), *Equisetum arvense*	G. Barger şi F. D. White (1923); H. Nakamura (1940)
p.t. 274–276 °C $[\alpha]_D$ −61,5° (etanol 80%)	*Reseda lutea*	A. R. Paris (1955)
ace galbene deschis din etanol diluat p.t. 274–276 °C	*Paspalum conjugatum*	A. R. Paris (1953)

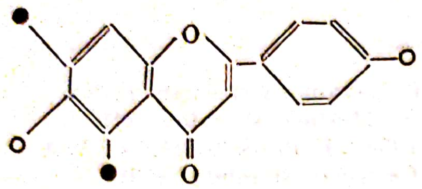
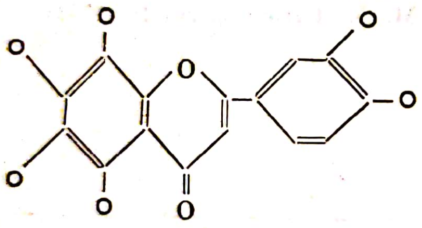
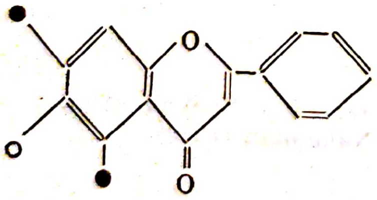
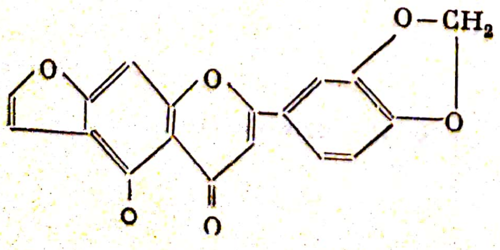
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
6-Metoxi-acacetină (Pectolinarigenină) 	cristale din etanol p.t. 215–219 °C	Pectolinarină : 6-metoxi-acacetină + rutinoză în poziția 7 Neolinarină, formă cristalizată a pectolinarinei
Metoxi-apigenină		Metoxiapiină : metoxiapigenină + 2 mol. glucoză
Nobiletină 	cristale galbene din etanol p.t. 137–138 °C	
Oroxilină A 	ace sau plăci galbene din etanol p.t. 231–232 °C	
Pinatină 	p.t. 232–233 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. (desc.) 250—257°C $[\alpha]_D - 91°$ (piridină)	*Linaria vulgaris* și *japonica*	L. Schmid și W. Rumpel (1931); K. W. Merz (1936); T. Nakaoki și colab. (1955)
p.t. 232—233 °C $[\alpha]_D^{18} - 88{,}3°$ (piridină)	*Linaria vulgaris*	G. Zemplén (1941, 1942)
	Apium petroselinum	Gerichten (1900)
	Citrus[1] *nobilis* (coaja fructelor), *C. tankan* (fructe și scoarță)	K. F. Tseng (1938); T. Tsukamoto și T. Ohtaki (1951), L. J. Swift (1960)
	Oroxylum indicum	W. A. H. Naylor și E. M. Chaplin (1890, 1891), V. V. S. Murti și T. R. Seshadri (1950)
	Pongamia pinnata	L. R. Row (1953); S. K. Pavanaram și L. R. Row (1956)

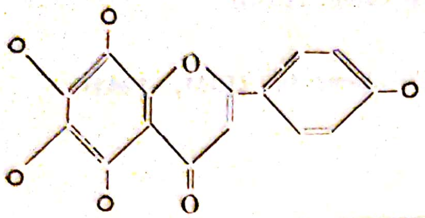
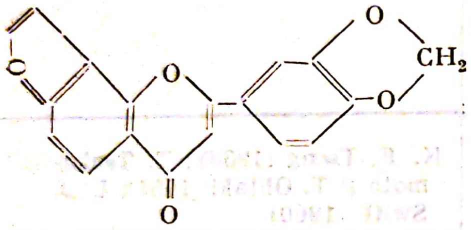
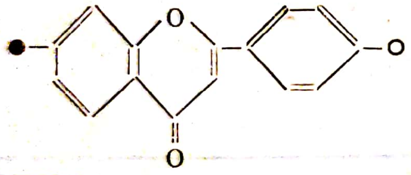
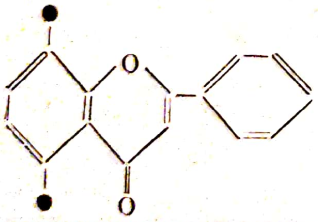
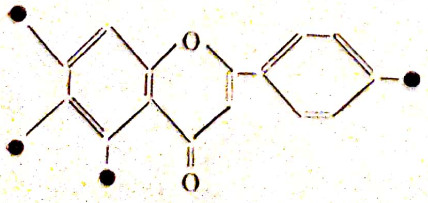
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Poncanetină 	cristale din acetat de etil + eter de petrol p.t. 150–152 °C	
Pongaglabrona 	p.t. 233 °C	
Pratol 	ace incolore sau slab gălbui din etanol p.t. 263–264 °C	
Primetină 	prisme galben ocru din metanol p.t. 230–231 °C	
Scutelareină (Scutelarol) 	foițe galbene din metanol p.t. peste 300°C	Scutelarină (scutelarozid): scutelarină + acid glucuronic

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Citrus poonensis (fructe necoapte și coji de fructe) și alte specii de *Citrus*	N. Ichikawa și T. Yamashita (1947); J. M. Sehgal și colab. (1956); A. Bellino și colab. (1962)
	Pongamia glabra	R. N. Khanna și T. R. Seshadri (1963)
	Trifolium pratense și *incarnatum*, *Cicer arietinum*	F. B. Power și A. H. Solway (1910); H. Rogerson (1910); S. A. Warsi și A. Kamal (1952)
	Primula modesta și *denticulata*	W. Nagai și S. Hattori (1930); W. C. Blasdale (1949)
ace din etanol p.t. circa 230°C $[\alpha]_D^{15}$ −138° (piridină apoasă)	*Scutellaria baicalensis*, *altissima*, *tournefortii* și *columnae*, *Centaurea scabiosa* (drog)	G. Bargellini (1915, 1920); K. Shibata și colab. (1923); C. A. Marsh, (1955); C. Charaux și J. Rabaté (1940)

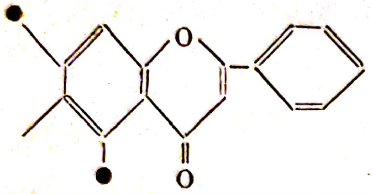
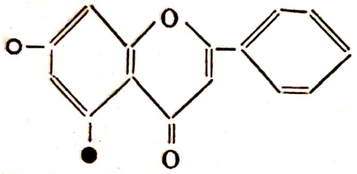
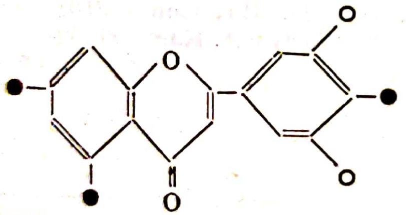
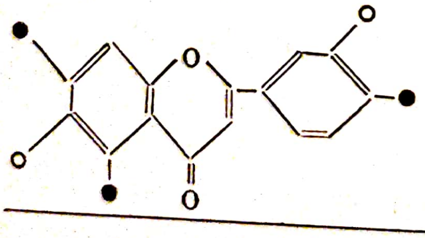
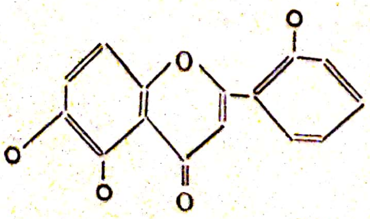
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Strobochrisină 	cristale din etanol p.t. 285—288 °C	
Tectogenină (Tectochrisină) 	ace galbene din etanol p.t. 163—165 °C	
Tricină 	ace galbene deschis din etanol diluat p.t. 291—292 °C	
5,7,4′-Trihidroxi-3′, 6-dimetoxi-flavonă 	ace galbene p.t. 227—228 °C	
2′, 5,6-Trimetoxi-flavonă 	p.t. 125—126 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Pinus strobus	G. Lindstedt şi A. Misiorny (1951, 1953)
	Pinus strobus, cembra, monticola, excelsa, aristata şi *griffithii, Prunus avium*	J. Picard (1873); T. Emilewicz şi colab. (1899); G. Lindstedt (1950); H. Erdtman (1943); V. B. Mahesh şi T. R. Seshadri (1955)
	Triticum dicoccum (frunze), *Medicago sativa*	J. A. Anderson (1931, 1933)
	Digitalis lanata (frunze)	J. W. Apsimon şi colab. (1963)
	Casimiroa edulis (scoarţa rădăcinei)	F. Sondheimer şi A. Meisels (1960)

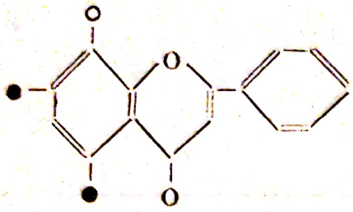
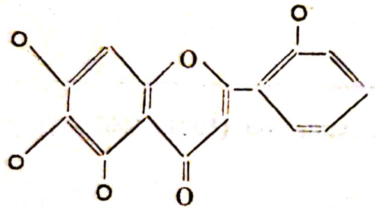
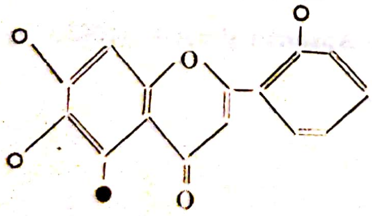
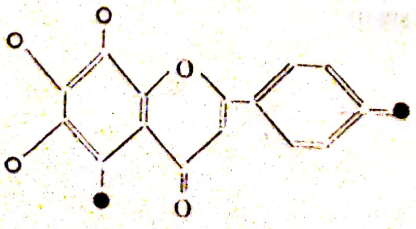
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Vogonină 	ace galbene din etanol p.t. 199–201 °C	
Zapotină 	p.t. 150–151 °C	
Zapotinină 	p.t. 224–225 °C	
Xantomierol 	p.t. 227–230 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Scutellaria baicalensis	Takahashi (1899): K. Shibata și colab. (1923): R. C. Shah și colab. (1938)
	Casumiroa edulis (scoarța rădăcinii)	F. A. Kinel și colab. (1956); F. Sondheimer și A. Meisels (1960)
	Casimiroa edulis (scoarța rădăcinii)	F. A. Kinel și colab. (1956); F. Sondheimer și A. Meisels (1960)
	Satureia douglasii	F. B. Power și A. H. Salway (1908); G. H. Stout și V. F. Stout (1961)

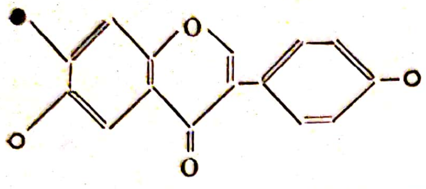
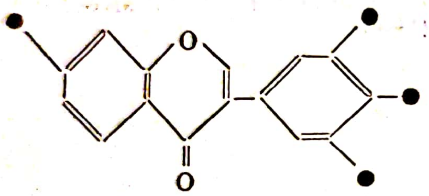
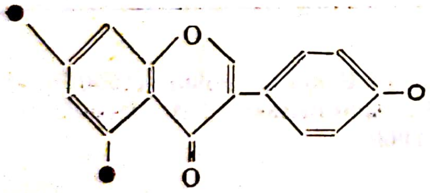
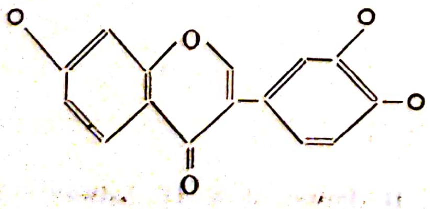
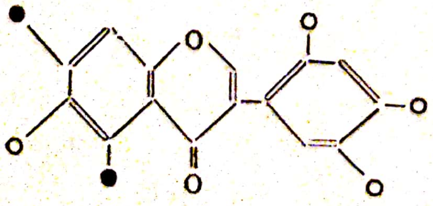
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Izoflavone **Afromosină** 	ace din etanol p.t. 236–237 °C	
Baptigenină 		Baptisina : baptigenină + 2 mol ramnoză
Biochanină A 	p.t. 212–216 °C	
Cabreuvina 	din etanol p.t. 164–165 °C	
Caviunină 	p.t. 193°C $[\alpha]_D 0°$ (cloroform)	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Afromosia elata, Myrocarpus fastigiatus, Myroxylon balsamum	T. B. H. Mc Murray şi C. Y. Theng (1960); O. R. Gottlieb şi M. T. Magalhäes (1962); J. B. Harborne şi colab. (1963)
p.t. 240 °C $[\alpha]-61°$	*Baptisia tinctoria* (rădăcină)	Gorter (1906)
	Cicer arietinum, Trifolium pratense, Ferreirea spectabilis (lemn)	S. Siddiqui (1946); G. S. Pope şi H. G. Wright (1955); F. E. King şi colab. (1952)
	Myroxylon balsamum, Myrocarpus fastigiatus	O. R. Gottlieb şi M. T. Magalhäes (1959); J. B. Harborne şi colab. (1963)
	Dalbergia nigra (lemn)	O. R. Gottlieb şi M. T. Magalhäes (1961); L. Farkas şi J. Várady (1961)

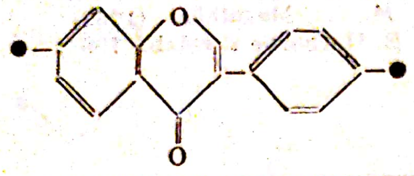
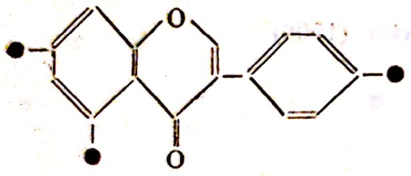
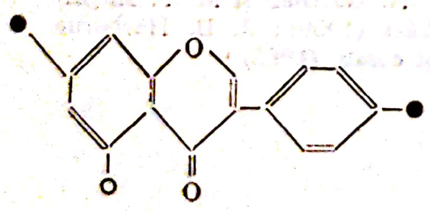
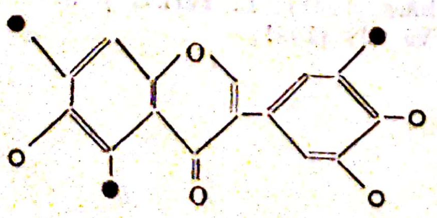
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Daidzeină 	cristale din etanol diluat p.t. 315—323 °C	Daidzină : daidzeină+glucoză în poziția 7
Genisteină (Genisteol, Prunetol, Soforicol) 	cristale din etanol apos p.t. (desc.) 291—293°C	
		Genistină : genisteină+glucoză în poziția 7
		Sferobiozid : genisteină+ramnoză+glucoză în poziția 7
		Soforabiozid : genisteina+glucoză+ramnoză în poziția 4′
5-0-metil-genisteină 	p.t. (desc.) 302°C diacetatul p.t. 169,5°C	
		Soforicozid : genisteină+glucoză în poția 4′
Irigenină 	cristale din etanol diluat p.t. 186°C	Iridină : irigenină + glucoză în poziția 7

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 235 °C $[\alpha]_D^{20}$ −37° (NaOH 0,02 n)	*Soja hispida*	E. Walz (1931); W. Baker şi colab. (1933 şi 1955)
	Genista tinctoria (flori), *Trifolium subteranum* şi alte specii, *Prunus* mai multe specii (lemn)	A. G. Perkin (1899); R. B. Bradbury şi D. E. White (1951); D. H. Curnow şi R. C. Rossiter (1956); M. Hasegawa (1957)
p.t. 254−256 °C $[\alpha]$ −28° (NaOH 0,02 n)	*Soja hispida, Prunus aequinoctialis*	E. Walz (1931); E. Hasegawa (1957)
p.t. 204°C $[\alpha]_D^{20}$ −71° (piridină)	*Baptisia sphaerocarpa*	H. Rösler şi colab. (1965)
p.t. 248 °C (subst. anh.) $[\alpha]_D^{19}$ −72,5° (piridină)	*Sophora japonica*	G. Zemplén şi R. Bognár (1942)
	Cytisus laburnum	J. Choperi şi colab. (1964)
p.t. 297°C $[\alpha]$ −33,2° (piridină)	*Sophora japonica* (fructe)	C. Charaux şi J. Rabaté (1935, 1939); G. Zemplén (1942, 1943)
p.t. 208°C (217°C subst. anh.)	*Iris florentina* (rizomi), *Belamcanda chinesis*	G. de Laire şi Fr. Tiemann (1893); W. Baker (1928); N. Kutani şi K. Hayashi (1951)

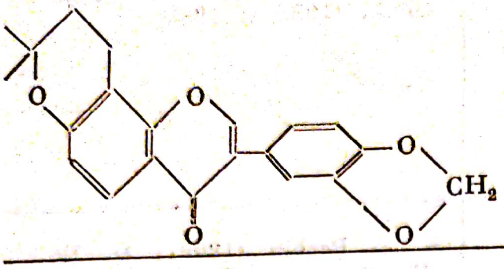
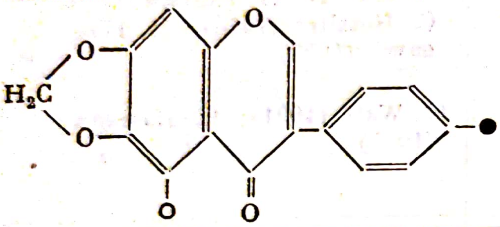
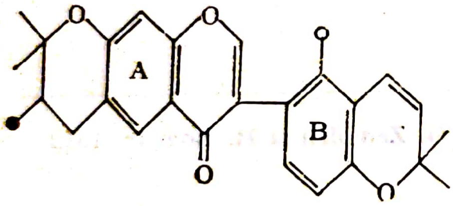
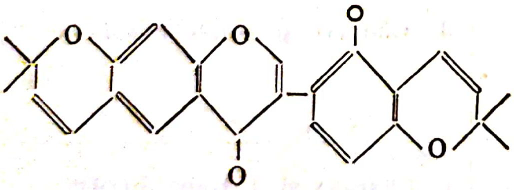
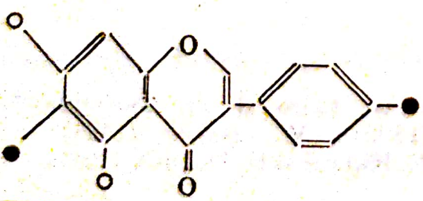
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Ichtinonă 	P.t. 199–201°C	
Irisolonă 	p.t. 269–270C°	
Mundulonă 	p.t. 180°C $[\alpha]^{18}$–11,5°	
Munetonă 	p.t. 193 °C	
Muningină 	crist. din dioxan p.t. desc. 285°C	
Olmelină Structura atribuită este ca a biochaninei A (v. p. 922)	p.t. 289–291 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Piscidia erythrina (lemn)	J. S. P. Schwarz și colab. (1954)
	Iris nepalensis	K. W. Gopinath și colab. (1961)
	Mundulea sericea (coajă)	B. F. Burrows și colab. (1959)
	Mundulea suberosa	N. L. Dutta (1956, 1959); C. S. Barnes și colab. (1963); S. F. Dyke și colab. (1963)
	Pterocarpus angolensis	F. E. King și colab. (1952)
	Gleditschia triacanthos	A. M. Gakholkidze (1952)

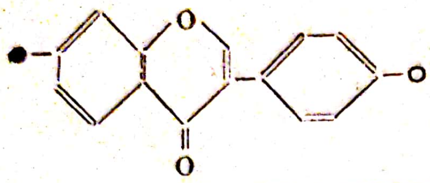
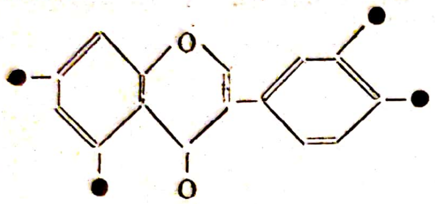
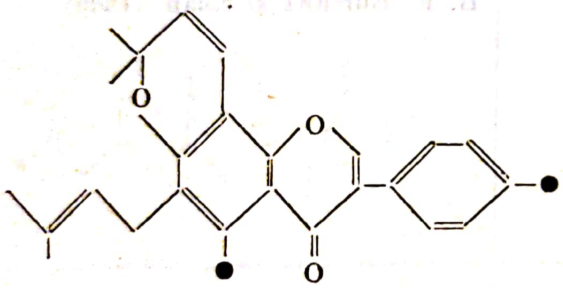
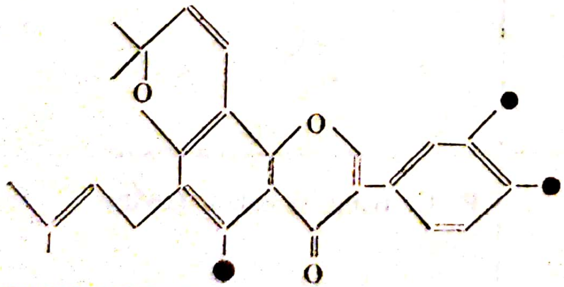
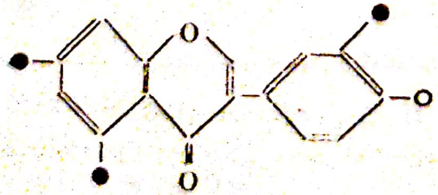
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Ononetină (Formononetină) 	cristale din etanol apos p.t. 265°C	Ononină : ononetină + glucoză în poziția 7
Orobol 	cristale din acid acetic 50% p.t. 270,5°C	Orobozid : orobol + glucoză
Osajină 	cristale din etanol p.t. 189°C	
Pomiferină 	cristale din xilen p.t. 200,5°C	
Pratenseină 	p.t. 172–173 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale din metanol p.t.245°C (anh.) $[\alpha]_D^{25}$ −24,2° (piridină)	*Ononis spinosa* (rădăcină), *Trifolium pratense*	F. Hemmelmayr (1904); F. Wessely şi colab. (1933); E. C. Bate-Smith şi colab. (1955)
cristale din etanol apos $[\alpha]_D$ −61,3° (piridină)	*Orobus tuberosus, Lathyrus macrorrhizus*	M. Bridel şi C. Charaux (1930); A. Meunier (1936)
	Maclura pomifera (fructe)	E. D. Walter şi colab. (1938); M. L. Wolfrom şi colab. (1941—1946)
	Maclura pomifera (fructe)	M. L. Wolfrom şi colab. (1936—1946)
	Trifolium pratense	E. Wong (1961)

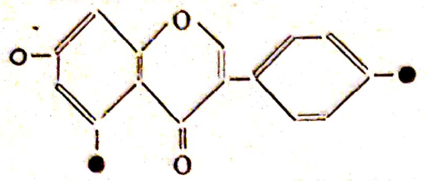
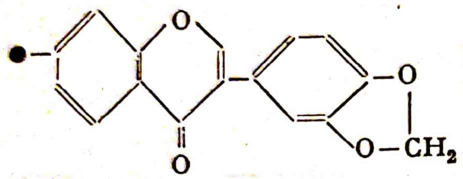
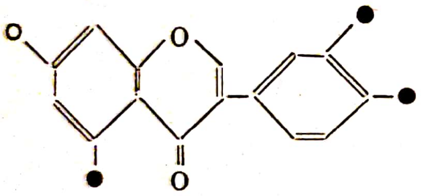
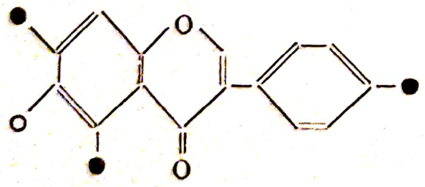
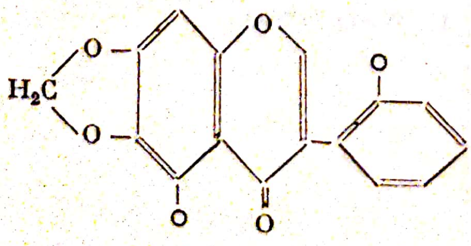
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Prunetină (Prunusetină) 	cristale din metanol p.t. 242°C	Prunitrină : prunetină+glucoză
Pseudobaptigenină 	cristale din metanol p.t. 296–298 °C	Pseudobaptizină : pseudobaptigenină+ramnoză+glucoză în poziția 7
Santol 	cristale din acetat de etil p.t. 223°C	
Tectorigenină (Shekangenină) 	cristale din etanol 227–230°C	Tectoridină : (shekanină) tectorigenină + glucoză în poziția 7
Tlantlancuaiină 	p.t. 147–148 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Prunus, diferite specii (lemn)	M. Hasegawa (1957); N. Narasimhachari și colab. (1949, 1951)
	Pterocarpus angolensis	H. Finnemore, (1911); F. E. King și colab. (1952)
cristale din etanol apos p.t. 247—251°C $[\alpha]_D^{14}$ −98,1° (metanol)	*Baptisia tinctoria* (rădăcină)	G. Koster (1897); E. Späth și O. Schmidt (1929)
	Pterocarpus santalinus (lemn)	H. Weidel (1869); A. Robertson și colab. (1949)
cristale din etanol p.t. 258°C $[\alpha]_D^{20}$ −29,4° (piridină)	*Iris tectorum* (rizom), *Belamcanda chinensis*, *Pardanthus chinensis*	B. Shibata (1927); Y. Asahina și colab. (1928); C. Mannich (1937); Y. H. Wu, (1936)
	Iresine celosioides	C. Crabbé și colab. (1958)

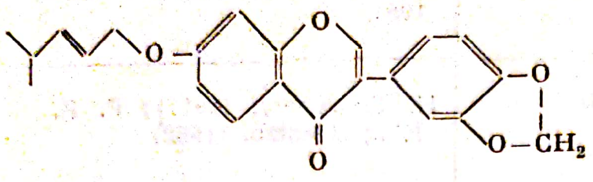
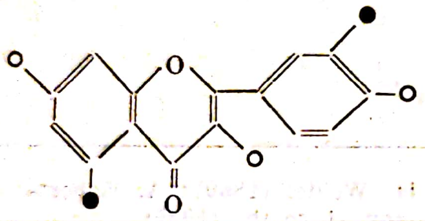
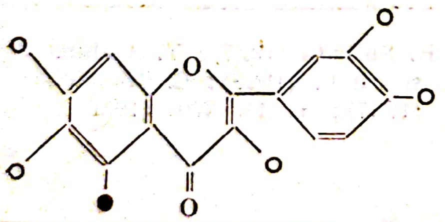
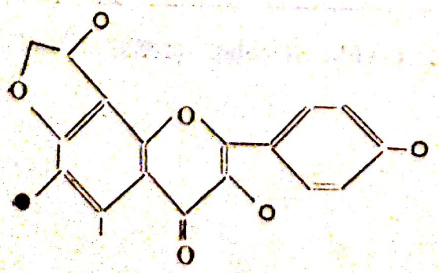
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Maxima – substanța A  formula probabilă		
Flavonoli		
Aianină 	plăci galben portocaliu din metanol p.t. 172–173 °C	
Amarbelină $C_{18}H_{16}O_7$	ace galbene din etanol diluat p.t. 234°C	
Artemisetină (Artemitină) 	ace galbene din etanol p.t. 261–264 °C	
Atanasină $C_{20}H_{18}O_7$  formula probabilă	p.t. 220–221 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Thephrosia maxima (rădăcină)	I. Rangaswami şi B. V. R. Sastry (1956)
	Distemonanthus benthamianus	F. E. King şi colab. (1952, 1954)
	Cuscuta reflexa	R. R. Agarwal (1937)
	Artemisia absinthium şi *arborescens*, *Kuhnia eupatorioides*	P. Tunnmann şi D. Isaac (1955); V. Herout şi F. Šorm (1955); Z. Čekan şi V. Herout (1955); Y. Mazur şi A. Meisels (1956); W. Herz (1961)
	Brickelia squarrosa	S. E. Flores şi J. Herran (1960)

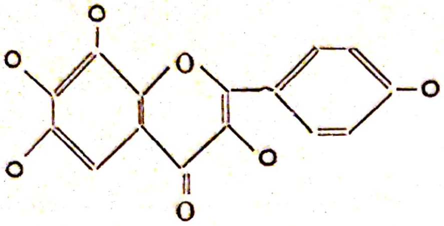
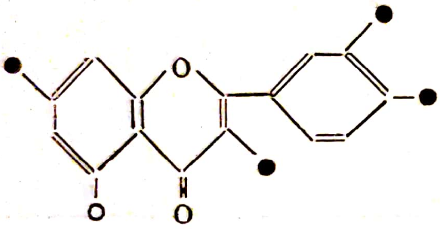
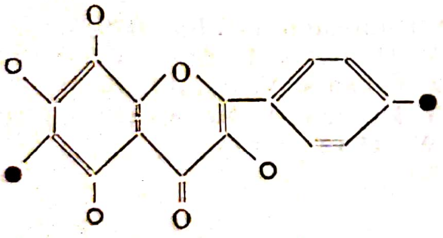
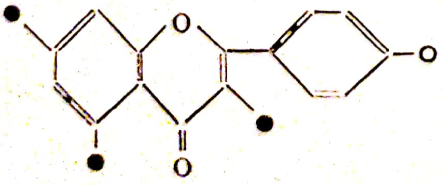
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Auranetină (Aurantină) 	ace galbene din etanol p.t. 139—141 °C	
Azaleatină 	ace galbene din metanol 80% p.t. circa 320°C	Azaleină : azaleatină + ramnoză în poziția 3
Calicopterină (Thapsină) 	prisme galbene din acid acetic p.t. 224°C	
Camferidă 	ace galbene deschis din etanol diluat p.t. 225—229°C	Mumenină : camferidă + glucoză în poziția 7

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Citrus aurantium	K. C. Patnayak şi colab. (1943); V. V. S. Murti şi colab. (1949)
p.t. 181—185°C	*Rhododendron mucronatum*	E. Wada (1956)
	Digitalis thapsi, Calycopteris floribunda	W. Karrer (1934, 1935) M. L. Khorana (1949)
	Alpinia officinarum (rădăcină)	H. H. Gordin (1897); F. Herstein şi St. Kostanecki (1899)
p.t. 278°C	*Prunus mume*	M. Hasegawa (1959)

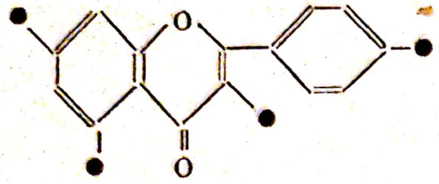
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Camferol (Nimbicetină, Populnetină, Robigenină, Svartziol, Trifolitină) 	ace galbene deschis din apă sau etanol p.t. 277°C	
		Afzelină : camferol + ramnoză în poziția 3
		Astragalină : camferol + glucoză în poziția 3
		Calistegia-glicozid : camferol + glucoză + ramnoză în poziția 3
		Camferol 3-arabinozid
		Camferol-3-diglucozid
		Camferol-3-ramnoglucozid (nicotiflorină)
		Camferol-triglucozid
		Camferină : camferol + 2 mol glucoză
		Camferitrină (lespedină) : camferol + 2 mol ramnoză în pozițiile 3 și 7
		Equisetrină : camferol + 2 mol glucoză în poziția 7

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Delphinium Zalil, consolida (flori)	A. G. Perkin şi J. A. Pilgrim (1896)
p.t. 172—174°C	*Afzelia bijuga*	F. E. King şi R. M. Acheson (1950)
p.t. 178°C p.t. 206—207°C	*Astragalus sinicus, Pteridium aquilinum, Cyrtomium falcatum*	T. Nakabayashi (1954); T. Nakabayashi (1955); Y. Kishimoto (1956)
p.t. 223—224°C	*Calistegia japonica*	G. Hukuti (1939)
p.t. 223—226°C	*Aesculus* (flori)	H. J. Gehrmann şi colab. (1955)
p.t. 225—226°C	*Cassia tera* (frunze)	G. Fukuchi şi K. Imai (1951)
p.t. 223—224°C ($1H_2O$) 156—158°C ($4H_2O$)	*Calystegia japonica, Hyptis capitata, Dryopteus oligophlelua, Nicotiana silvestris, Nerium oleander*	G. Hukuti (1939); K. Kobayashi (1952); E. Wada (1954): H. Wagner şi R. Luck (1955)
p.t. 275—278°C	frunze de ceai	Y. Oshima şi T. Nakabayashi (1954)
p.t. 195°C	foi de *Senna*	
p.t. 230°C	*Indigofera arrecta, Lespedeza cyrtobotrya* (frunze), *Tagetes erecta* (frunze)	A. G. Perkin (1907); S. Hattori şi M. Hasegawa (1952); N. Morita (1957)
p.t. 195—196°C	*Equisetum arvense*	H. Nakamura (1940)

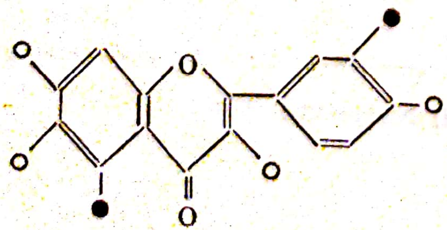
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Multiflorină : camferol + ramnoză + glucoză
		Populnină : camferol + glucoză în poziția 7
		Robinină : camferol + robinoză + ramnoză în poziția 3 respectiv 7
		Sofora-flavonolozid : camferol + soforoză în poziția 3
		Tilirozid : camferol + D-glucoză în poziția 3 și acid p-cumaric în poziția 7
		Trifolină : camferol + galactoză în poziția 3
Casticină 	p.t. 186–187°C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 147—170°C	*Rosa multiflora*	H. Kondo (1929); T. Ohta și colab. (1955)
p.t. 275°C	*Gossypium indicum, Thespesia populnea*	R. S. Rao și T. R. Seshadri (1943, 1946)
p.t. 197°C $[\alpha]_D$ —100,5° (etanol 85 %)	*Robinia pseud-acacia, Pueraria thumbergina* (frunze), *Phaseolus angularis*	G. Zemplén (1941); S. Hattori și colab. (1953); T. Nakaoki și N. Morita (1956)
p.t. 207—208°C $[\alpha]_D^{20}$ —61°	*Sophora japonica*	J. Rabaté (1938, 1940)
p.t. 247—256°C $[\alpha]_D^{20}$ —62,5° (metanol)	*Tilia argentea* (flori), *Rosa canina*	L. Hörhammer și colab. (1961); A. Nordal și D. Öiseth (1957)
p.t. 235°C	*Trifolium pratense, Calistegia hederacea, Prunus persica* (flori albe)	F. B. Power (1910); S. Hattori și colab. (1951, 1956); T. Ohta și colab. (1960)
	Vitex agnus castus, trifolia, negundo și alte sp.	I. Belić și colab. (1961); L. Hörhammer și colab. (1964)

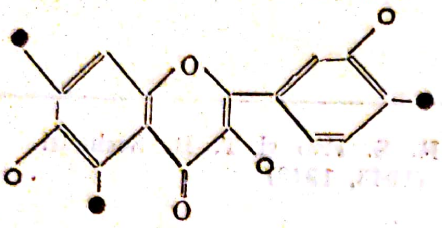
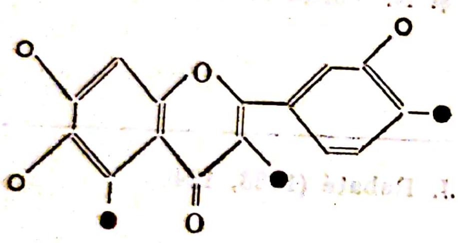
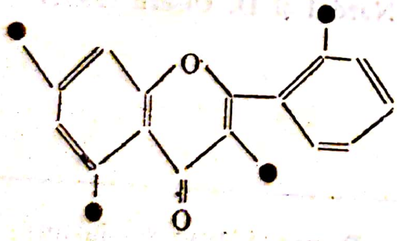
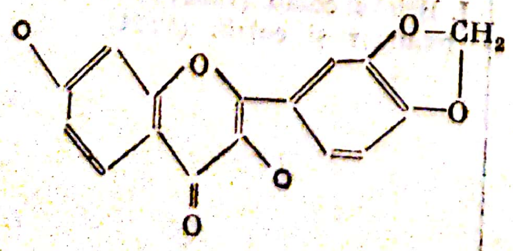
Denumirea şi formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Centaureidină 	p.t. 130—133°C	Centaureină : centaureidină + D-glucoză (în poziţia 7)
Chrisosplenetină 	ace galbene p.t. 158—159°C	Chrisosplenină : chrisosplenetina + glucoză în poziţia 3 sau 5
Datiscetină 	ace galbene deschis din etanol p.t. 268—273°C	Datiscină : datiscetină + rutinoză
Desmetoxicanugină 	ace din etanol p.t. 146—147°C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 205—207°C	*Centaureia jaceia*	M. Bridel și C. Charaux (1922); L. Hörhammer și colab. (1962); L. Farkas și colab. (1963, 1964)
p.t. 203°C $[\alpha]_D^{23}$ —50,7°	*Chrysosplenium japonicum*	T. Nakaoki și N. Morita (1956)
foițe incolore din apă p.t. 190—193°C	*Datisca cannabina* (frunze și rădăcină)	E. Schunsk și L. Marchlewski (1894); J. Kalff și R. Robinson (1925)
	Pongamia glabra (scoarță)	O. P. Mittall și T. R. Seshadri (1956)

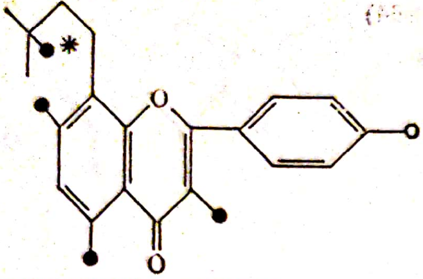
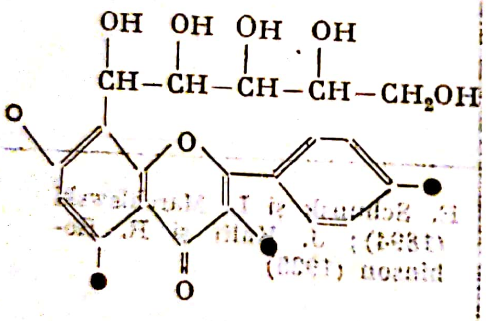
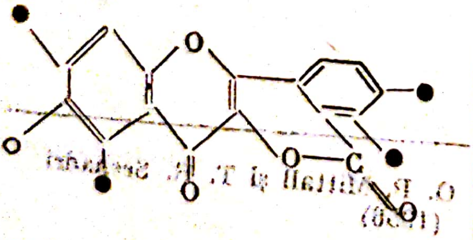
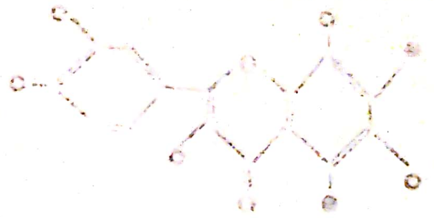
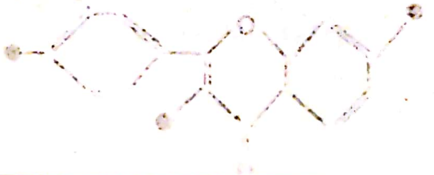
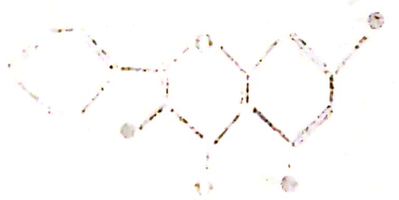
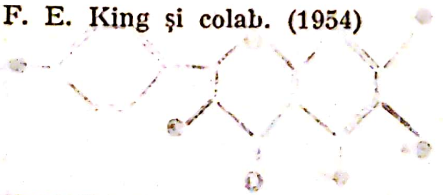
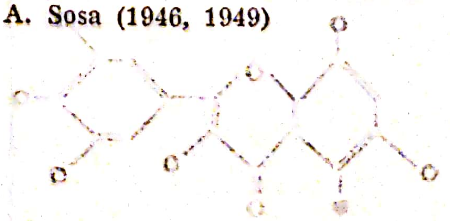
Denumirea şi formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Des-O-metilicaritină 	nestabilă Nor β-anhidroicaritină ace galbene din metanol p.t. 305—309°C	Des-O-metil-icariină: des-O-metil-icaritină + ramnoză în 3 şi glucoză în *
		Amureusină: des-O-metil-icaritină + glucoză în poziţia 7
4′,5-Dihidroxi-7-metoxi-8-(1,2,3,4,5-Pentahidroxipentil)-flavonol 	cristale din metanol p.t. 213—214°C	
Distemonantină 	ace galbene deschis din piridină + metanol desc. 351°C	
Equisporol $C_{17}H_{12}O_6$	prisme galbene deschis din etanol diluat p.t. 319—320°C	Equisporozid: equisporol + glucoză în poziţia 3

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale din piridină + apă p.t. 235–237°C $[\alpha]_D^{22}$ −93° (piridină)	*Epimedium macranthum* (rădăcină)	S. Akai și colab. (1936) 
cristale din metanol p.t. 290°C	*Phellodendron amurense* (frunze)	M. Hasegawa și T. Shirato (1953) 
	Zelkowa serrata (lemn)	K. Nishida și colab. (1956) 
	Distemonanthus benthamianus	F. E. King și colab. (1954) 
p.t. 216°C $[\alpha]$−127° (acetonă 80 %)	*Equisetum maximum* (spori)	A. Sosa (1946, 1949) 

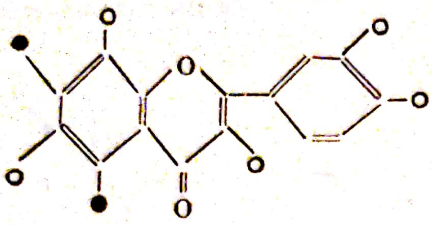
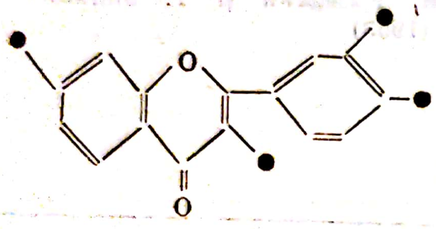
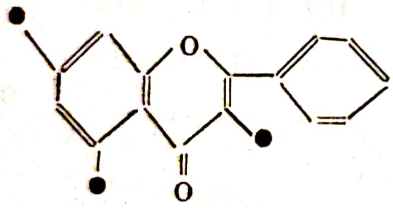
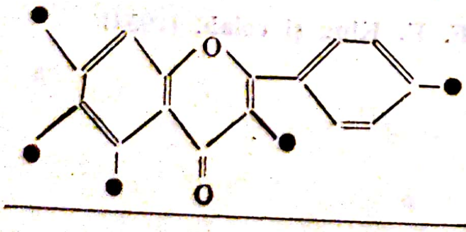
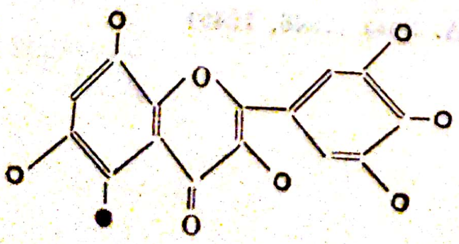
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Eriantină 	prisme din cloroform-etanol și acetonă p.t. 161°C	
Fisetină 	ace mici galbene deschis din etanol p.t. (desc.) 330°C	Fustină (fustintanidă): fisetină + glucidă + substanță tanantă
Galangină 	ace galbene din etanol diluat p.t. 216–221°C 3-Metil-eterul p.t. 299°C	
Galetină 	p.t. 305–307°C	Galeină: galetină + 2 moli ramnoză
Gardenină 	cristale din etanol p.t. 163–164°C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Blumea Eriantha	P. K. Bose și J. Bose (1940)
	Rhus cotinus și alte specii de *Rhus* (lemn), *Gleditschia tricanthos*, *Acacia mollissima*, *Schinopsis specii* (lemn)	I. Schmid (1886); T. Oyamada (1939); M. Hasegawa (1952); M. Chadenson (1955); D. G. Roux și E. Paulus (1961)
	Alpinia officinarum, rădăcină, *Pinus griffithii*	E. Jahns (1881); G. Testoni (1900); V. B. Mahesh și T. R. Seshadri (1955)
p.t. 182—184°C $[\alpha]_D$ —140° (etanol-piridină)	*Galeca officinalis*	N. L. Macsiutina și V. I. Litvinenco (1964)
	Gardenia lucida	J. Stenhouse (1856); P. K. Bose (1946); V. K. Ahluwalia și colab. (1954)

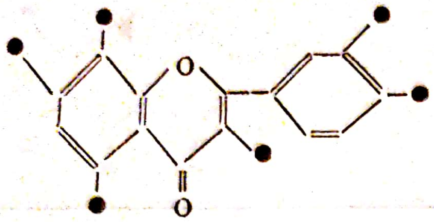
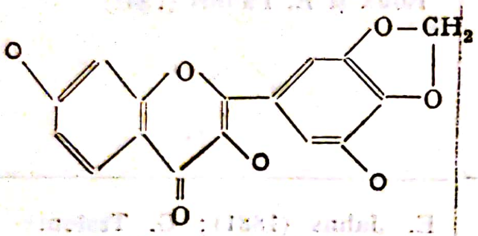
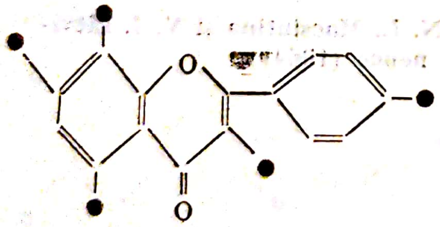
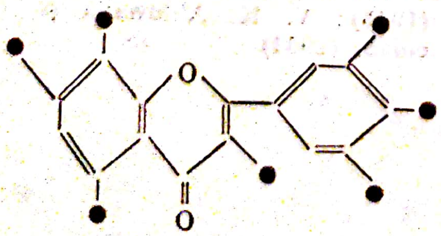
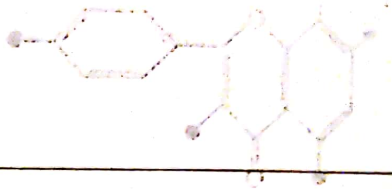
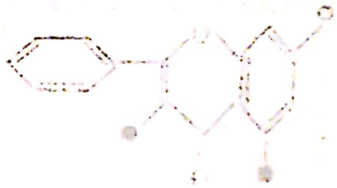
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Gosipetină 	ace galbene din etanol diluat p.t. 311–313°C	Gosipină : gosipetină + glucoză în poziția 8
Hanugină 	cristale din etanol p.t. 203–205°C	
		Gosipitrină : gosipetină + glucoză în poziția 7
Herbacetină 	ace galbene deschis din etanol p.t. 280–283°C	Herbacitrină : herbacetină + glucoză probabil în poziția 7
Hibiscetină 	cristale din etanol p.t. desc. 340–350°C	Hibiscitrină : hibiscetină + glucoză în poziția 3

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
ace din etanol p.t. (desc.) 228–230°C	*Gossypium herbaceum* și *indicum* (flori), *Hibiscus vitafolius* și *esculentus*	Latour și Maguier A. G. Perkin (1902–1916); K. Neelakantam și colab. (1936–1939); T. R. Seshadri și colab. (1948) 
	Pongamia glabra (scoarță)	S. Rangaswami și colab. (1943); L. R. Row și colab. (1950) 
ace din acid acetic p.t. 251–252°C	*Gossypium herbaceum*	K. V. Rao și T. R. Seshadri (1939)
ace galbene din piridină diluată p.t. 247–249°C	*Gossypium indicum* și *herbaceum* (flori), *Thespesia populnea*	K. Neelakantam și colab. (1937); K. Neelakantam și colab. (1943)
cristale din etanol p.t. 238–240°C	*Hibiscus cannabinus* și *sabdariffa* (flori)	A. G. Perkin (1909); K.V. Rao și T. R. Seshadri (1942); K. V. Rao și colab. (1944, 1949)

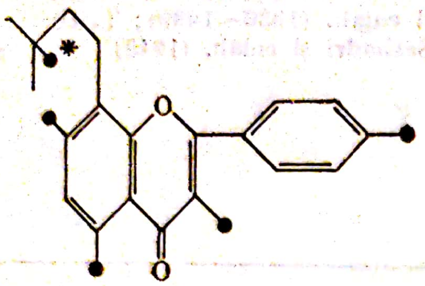
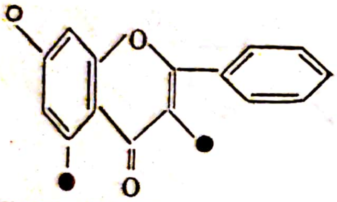
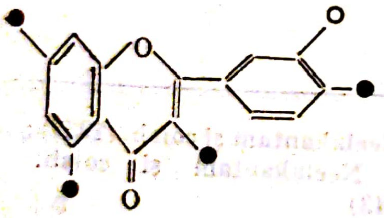
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Icaritină  	cristale din etanol p.t. 239,5°C	**Icariină :** icaritină +ramnoză în 3 și glucoză în *
Izalpinină  	ace galbene din toluen p.t. 195°C	
Izoramnetină  	p.t. 307°C 204–205°C	**Dactilină :** (Crocus polen glicozid) izoramnetină + 2 mol glucoză în pozițiile 3 și 4′ **Izoramnetin-triglicozid :** izoramnetină + glucoză + galactoză + ramnoză în poziția 3

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. (desc.) 231,5°C $[\alpha]_D^{15} - 87,1°$ (piridină)	*Epimidium macranthum*	S. Akai (1935)
	Alpinia officinarum (rădăcină), *japonica* și *chinensis*, *Pinus griffithii*	E. Jahns (1881); Y. Kimura și M. Hoshii (1935, 1936); V. B. Mahesh și T. R. Seshadri (1955)
	Delphinum zalil, *Cheiranthus cheiri*, *Typha angustata*, *Opuntia Ficus indica*	A. G. Perkin și J. A. Pilgrim (1898); M. Fukuda (1928); A. Arcoleo și colab. (1961)
p.t. 187–190°C $[\alpha]_D^{20} - 85°$ (NaOH 0,1 n)	*Crocus Sir John Bright* (polen), *Phleum pratense*, *Dactylis glomerata*	R. Kuhn și Y. Low (1944); M. B. Moore și E. E. Moore (1931); G. E. Inglett (1957)
	Lilium candidum (polen)	G. Tappi și E. Menziani (1957)

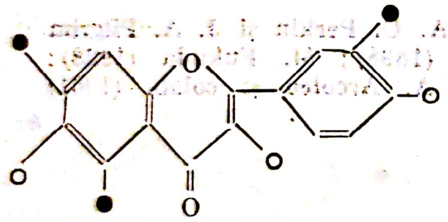
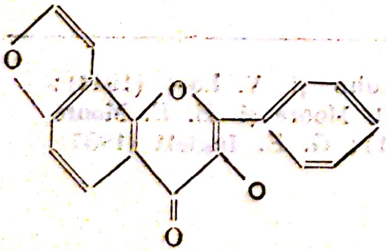
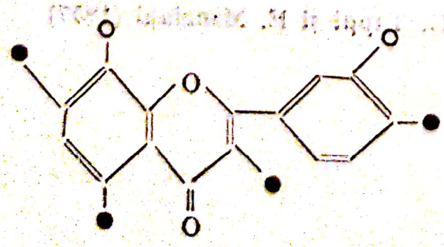
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Izoramnetin-triglicozid
		Izoramnetin-3-gluco-ramnozid
		Izoramnetin-3-glucozid
		Keiozid : Izoramnetină + D-galactoză + L-ramnoză
		Narcisină : izoramnetină + rutinoză în poziția 3
Jaceidină 	p.t. 127—133°C	Jaceină : jaceidină + β-D-glucoză (în poziția 7)
Karanjină 	ace lungi din etanol p.t. 158—159°C	
Limocitrină 	rozete galbene p.t. 274—275°C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
ace galbene p.t. 184–186°C	*Calendula officinalis*	H. Friedrich (1962)
ace galbene-verzui p.t. 189–193°C		
p.t. 168–172°C		
p.t. 183–186°C $[\alpha]_D$ −21,4° (metanol)	*Convallaria keiskei*	N. F. Komisarenko şi colab. (1964)
p.t. 173–174°C	*Narcissus tazetta, Lilium auratum* (polen), *Bupleurum multinerve*	M. Kotake şi H. Arakawa (1956); V. G. Minaeva şi T. A. Volonskaia (1963)
p.t. 205–207°C $[\alpha]_D$ −73,1° (metanol)	*Centaureia jacea*	L. Farkas şi colab. (1964)
	Pongamia glabra (ulei de seminţe)	G. D. Beal şi M. C. T. Katti (1926); D. B. Limaye (1936); S. K. K. Jatkar şi B. N. Mattoo (1955)
	Citrus limon	R. M. Horowitz (1957); R. M. Horowitz şi B. Gentili (1960/61)

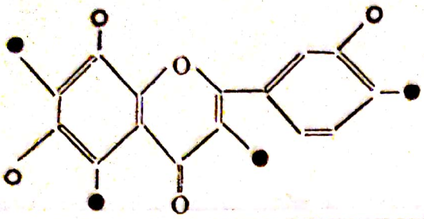
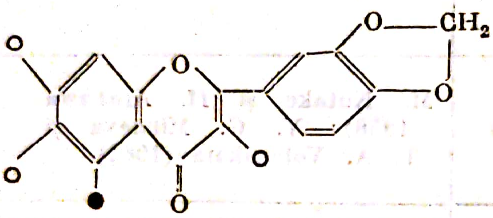
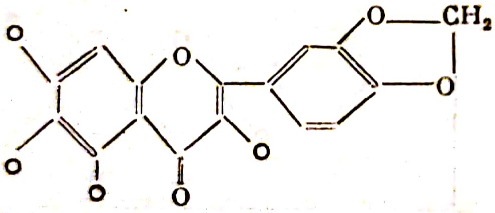
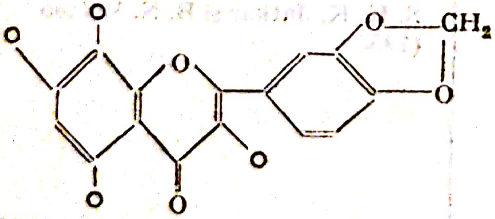
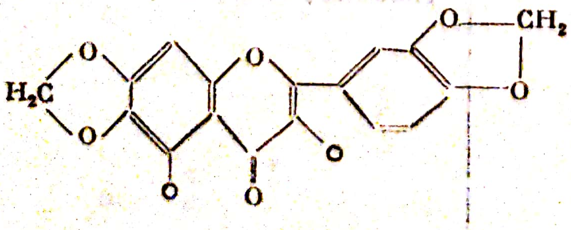
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Limocitrol 	p.t. 221–222 °C	
Melisimplină 	ace galbene deschis din acetonă p.t. 234–236 °C	
Melisimplexină 	ace din acetonă p.t. 185,5–186 °C	
Meliternină 	prisme din etanol p.t. 185,5–186 °C	
Meliternatină 	ace din etanol p.t. 198–198,5 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Citrus limon	R. M. Horowitz şi B. Gentili (1960)
	Melicope simplex	L. H. Briggs şi R. H. Locker (1950)
	Melicope simplex	L. H. Briggs şi R. H. Locker (1950)
	Melicope ternata, simplex	L. H. Briggs şi R. H. Locker (1949, 1950)
	Melicope ternata	L. H. Briggs şi R. H. Locker (1949, 1951)

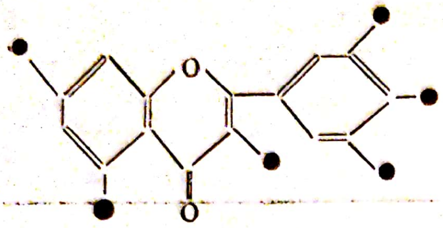
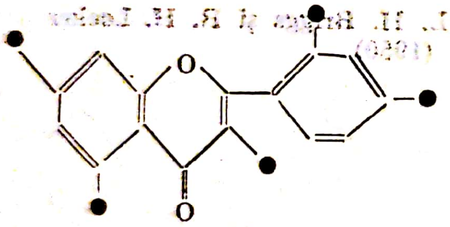
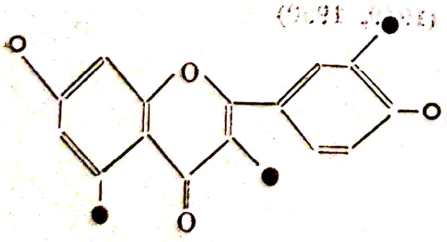
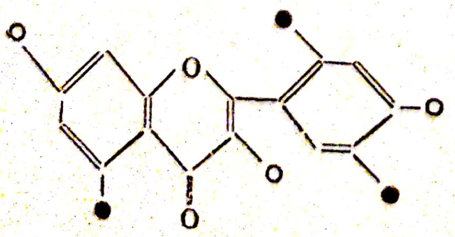
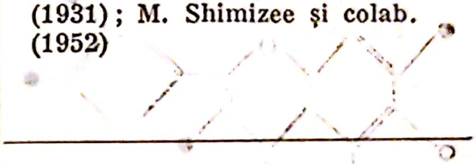
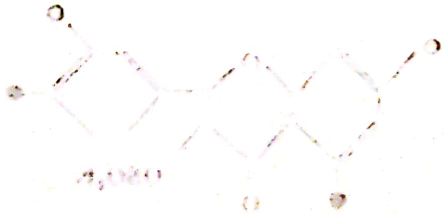
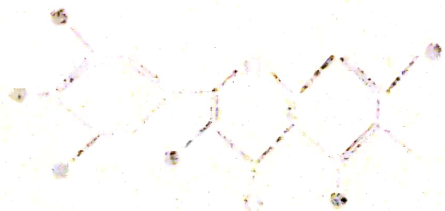
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Miricetină (Canabiscetină) 	ace galbene din etanol diluat desc. 360 °C	Arbusculozid : miricetină + galactoză, poziția nedeterminată
		Canabiscitrină : miricetină + glucoză în poziția 3′
		Miricitrină (miricitrozid) : miricetină + ramnoză în poziția 3
Morină 	ace lucioase aproape incolore din etanol diluat sau acid acetic diluat p.t. (desc.) 286—290 °C	
Ombuină 	tăblițe galben-brune din acid acetic p.t. 229—230 °C	Ombuozid : ombuină + rutinoză în poziția 3
Oxialanină A 	cristale din acid acetic p.t. 229—230 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale din apă p.t. 195—208 °C	*Salix arbuscula* (frunze)	R. Rabaté (1938)
p.t. 220 °C desc. 245 °C	*Hibiscus cannabinus*(flori), *Pinus*, diferite specii	K. Neelakantan şi T. R. Seshadri (1938); V. K. Ahluwalia şi colab. (1954); H. L. Hergert (1956)
p.t. 200 °C	*Myrica nagi* (scoarţă), *Rhus*, diferite specii (frunze)	A. G. Perkin (1902); S. Hattori (1931); M. Shimizee şi colab. (1952) 
	Morus tinctoria (*Chlorophora tinctoria*, lemn)	A. G. Perkin şi H. Babbich (1896); Q. L. Morris şi colab. (1951)
tăbliţe din etanol p.t. 191—193 °C $[\alpha]_D^{27}-42{,}8°$	*Phytolacca dioica* (frunze)	G. B. Marini-Bettólo şi colab. (1951); V. Deulofen şi N. Schopelocher (1955) 
	Distemonanthus benthamianus	F. E. King şi colab. (1954) 

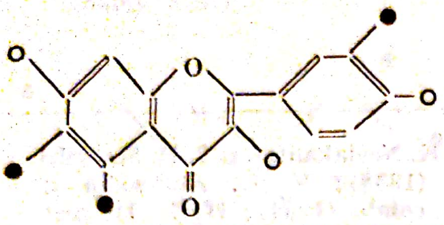
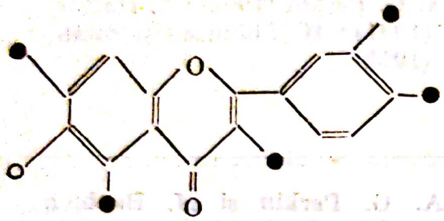
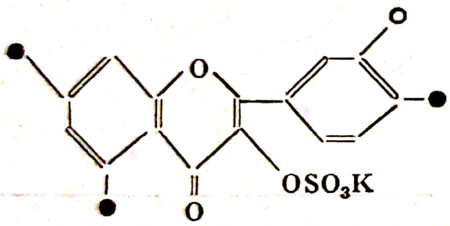
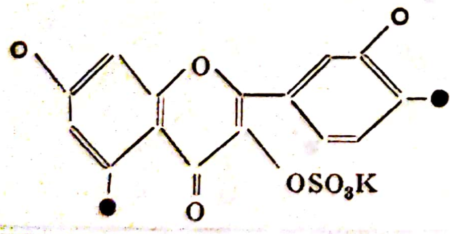
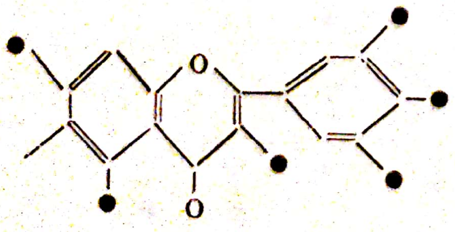
Denumirea şi formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Oxiaianină B 	ace galbene din acid acetic p.t. 208—209 °C	
Patuletină 	p.t 262—264 °C	Patulitrină : patuletin-7-glucozid
Persicarină 	p.t. 280 °C	
Persicarin-7-metil eter 	ace galbene din apă p.t. 212—213 °C	
Pinomiricetină 	p.t. peste 360 °C	

Tabela 12 (*continuare*)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Distemonanthes benthamianus	F. E King şi colab. (1954); R. N. Goel şi colab. (1956)
p.t. 253–254 °C (desc.)	*Tagetes patula* (mugurii florilor)	P. S. Rao şi T. R. Seshadri (1942); L. R. Row şi T. R. Seshadri (1946, 1947); N. R. Bannerjee şi T. R. Seshadri 1961)
	Polygonum hydropiper (*Persicaria hydropiper*), *P. thumbergii*, *Econanthe stolinofera*	R. Kawaguchi şi K. W. Kim (1937, 1940); H. Tatsuta şi colab. (1954)
	Polygonum hydropiper	L. Hörhammer şi K. H. Müller (1953); H. Tatsuta, (1955)
	Pinus ponderosa (scoarţă)	E. F. Kurth şi colab. (1955, 1956)

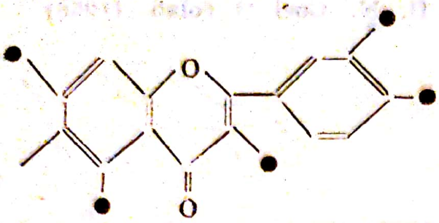
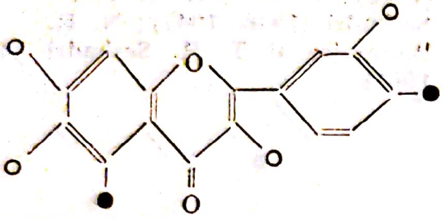
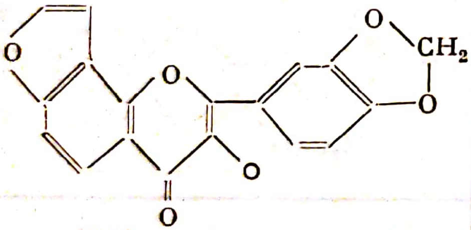
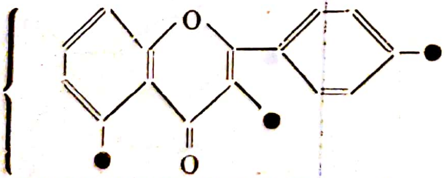
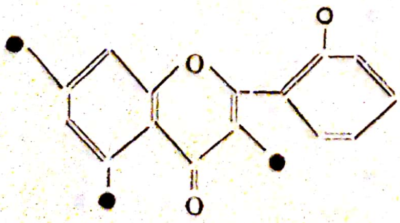
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Pinoquercetină 	p.t. 289–290 °C	
Policladină 	p.t. 203 °C	
Pongapină (3,4′-Metilendioxikarunjină) 	cristale din etanol p.t. 190–191 °C	
Pratoletină HO— în 6 sau 8 	pt. 285 °C	
Pteroxilol 		Pteroxilosină : pteroxilol + 2 mol glucoză

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale agliconului	Găsit in	Autori
	Pinus ponderosa (scoarţă)	E. F. Kurth şi colab. (1955, 1956)
	Lepidophyllum quadrangulare (*Polyclados obiectinus*)	G. B. Marini-Bettólo (1948); G. B. Marini-Bettólo şi colab. (1957)
	Pongamia pinnata (scoarţă, rădăcină)	L. R. Row (1952)
	Trifolium pratense (flori)	S. Hattori şi colab. (1951)
	Ptaeroxylon obliqum	L. N. Prista (1954)

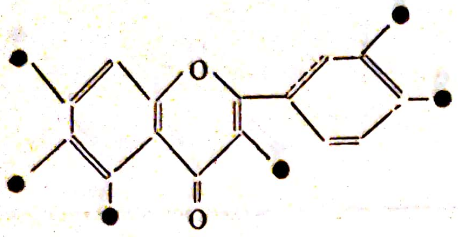
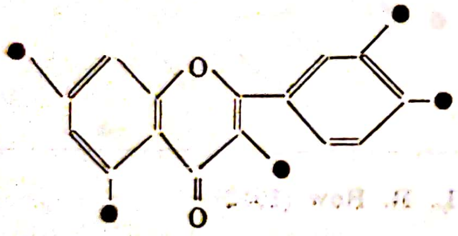
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Quercetagetină 	ace galbene din etanol diluat p.t. (desc.) 316—320 °C	Quercetagetrină : quercetagetină + glucoză în poziția 7
		Tagetiină : quercetagetină + glucoză în poziția 3
Quercetină (Ericină, Meletină, Soforetină) 	ace mici galbene din apă sau etanol diluat p.t. (desc.) 314 °C pt. subst. fără apă	
		Avicularină : quercetină + L-arabinoză în poziția 3
		Fenicularină : quercetină + L-arabinoză în poziția 3 (nu este identică cu avicularina)
		Forsitia-glucozid : quercetină + 2 mol glucoză (probabil)
		Hiperină (hiperozid) : quercetină + galactoză în poziția 3

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale agliconului	Găsit în	Autori
cristale din piridină diluată p.t. 236–238 °C	*Tagetes patulus* și *erecta* (flori)	A. G. Perkin (1902); P. S. Rao și T. R. Seshadri (1941)
p.t. (desc.) 203 °C	*Tagetes erecta* (flori)	M. Morita (1957)
	Humulus lupus, *Allium cepa* (coajă), *Zea mays* (polen), *Prunus*, diferite specii (scoarță), *Ribes nigrum*	A. G. Perkin și J. Hummel (1896); C. T. Redemann și colab. (1950); H. L. Hergert (1956); L. Byron și colab. (1952)
p.t. 216–217 °C $[\alpha]_D^{25}$ –168° (etanol)	*Polygonum aviculare* (frunze), *Filipendula ulmaria* (frunze)	T. Ohta (1940, 1956); L. Hörhammer și colab. (1955)
p.t. 251 °C	*Foeniculum vulgare* (frunze)	T. Ohta și T. Miyazaki (1959)
p.t. 178–180 °C $[\alpha]$ –51,8° (metanol)	*Forsythia* (flori)	Schindler (1945)
p.t. 237–238 °C $[\alpha]_D^{20}$ –59° ± 6° (piridină-alcool)	*Hypericum perforatum*, coji de mere, *Filipendula ulmaria*, *Juglans regia*, *Carpinus orientalis*, *Polygonum divaricum*	Z. Jerzmanowska (1937); Ch. E. Sando (1937); L. Hörhammer (1956); L. Hörhammer și H. Wagner (1957)

Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Incarnatrină : quercetină + glucoză
		Quercetinramnozid (nu în poziţia 3)
		Quercetin-triglucozid
		Quercetin-3-ramnodiglucozid
		Izoquercetrină (trifoliină, izotrifoliină) : quercetină + glucoză în poziţia 3
		Reinoutrină : quercetină + xiloză în poziţia 3
		Meratină : quercetină + 2 mol glucoză în poziţia 3
		Quercetin-3,4′-diglucozid
		Polistachozid : quercetină + L-arabinoză în poziţia 3

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale agliconului	Găsit în	Autori
p.t. 242–245 °C	*Trifolium incarnatum* (flori)	H. Rogerson (1910)
	Vaccinium myrtillus	C. H. Ice şi S. H. Wender (1953)
p.t. 310–313 °C	*Alchemilla*	Y. Oshima şi T. Nakabayashi (1954)
p.t. 312 °C	*Alchemilla*	Y. Oshima şi T. Nakabayashi (1954)
p.t. 220 °C	*Gossypium herbaceum, arboreum, neglectum* (flori), *Arctostaphylos uva-ursi* (frunze), *Trifolium repens* (flori) *Cosmos sulphureus* şi *bipinnatus*, coji de mere (anumite soiuri)	A. G. Perkin (1909, 1916); H. Nakamura şi colab. (1935, 1938, 1940); S. Hattori şi colab. (1938) S. Hattori şi colab. (1956); H. W. Siegelman (1955)
p.t. 203–204 °C	coji de mere (anumite soiuri), *Polygonum reynoutria*	H. W. Siegelman (1953); T. Nakaoki şi N. Morita (1956)
p.t. 180–183 °C	*Meratia praecox* (flori), *Vaccinium myrtillus*	K. Hayashi (1949); Ch. Ice şi S. H. Wender (1953)
p.t. 249–251 °C	seminţe de castan sălbatic	J. Wagner (1961)
p.t. 246–247 °C $[\alpha]-25{,}9°$	*Polygonum polystachum*	L. Hörhammer şi colab. (1955)

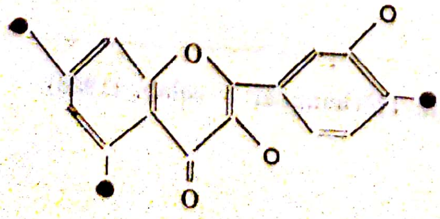
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Quercitrină (thujină) : quercetină + L-ramnoză în poziția 3
		Quercimetrină : quercetină + glucoză în poziția 7
		Querciturona : quercetină +acid glucuronic
		Rutină (eldrină, mirticolorină, osiritrină, soforină, violaquercitrină) : quercetină + rutinoză în poziția 3
		Spireozid : quercetină + glucoză în poziția 4′
Quercetin-3,3′-dimetil eter 		

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale agliconului	Găsit în	Autori
p.t. 176 °C $[\alpha]-141°$	*Corylus avellana, Quercus tinctoria* (scoarță), *Thujia, Forsythia intermedia*	M. E. Chevreul; E. G. Rigand (1854); A. G. Perkin (1914); R. Kuhn și I. Löw (1949)
p.t. 245 °C	*Gossypium herbaceum* și *indicum, Helianthus annuus*	A. G. Perkin (1909); P. S. Rao și T. R. Seshadri (1939); Ch. E. Sando (1925)
p.t. 192 °C $[\alpha]_D-50°$ (piridină + apă)	*Phaseolus vulgaris*, (plante etiolate)	G. Endres și colab. (1939); C. A. Marsh (1955)
p.t. 188—190 °C $[\alpha]_D^{20}-30°$	*Ruta graveolus, Fagopyrum esculentum, Viola tricolor, Sambucus canadensis, Pachystigma pygmaeum* *Forsythia* diferite specii, *Ilex aquifolium, Nicotiana tabacum* frunze verzi	E. Schmidt (1904); A. Wunderlich (1908); R. Willstätter și H. Mallison (1915); J. U. Lloyd (1921); A. L. Clingman (1961) F. Moewros (1950); H. Schnidler și M. Herb (1955); E. Wada și R. F. Dawson (1957)
p.t. 209—211 °C $[\alpha]_D^{17}-69°$ (metanol)	*Spiraea ulmaria* (flori), *Allium cepa*, și *ascalonicum* (coji), *Hamamelis japonica*	E. Steinegger și P. Casparis (1945); L. Hörhammer și R. Hänsel (1954); K. Herrmann (1954); L. Hörhammer și R. Griesinger (1959)
	Nicotiana tabacum (flori)	C. H. Yang și colab. (1960)

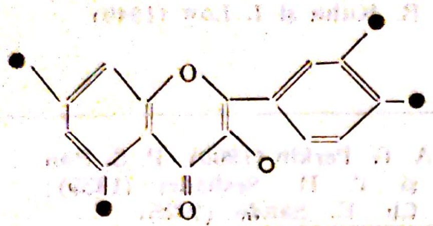
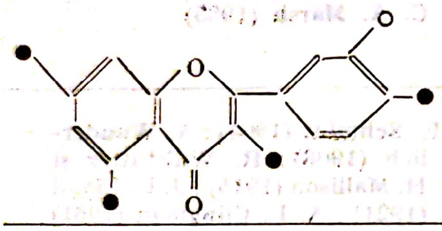
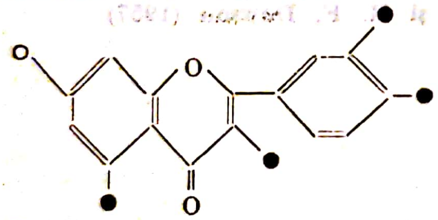
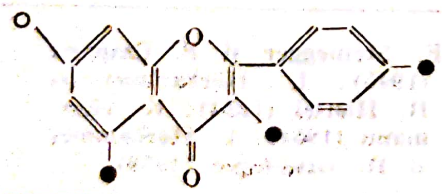
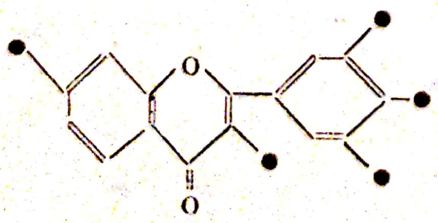
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Quercetin-3-metil eter 		
Ramnazină 	ace galbene din acid acetic p.t. 214—218 °C	
Ramnetină 	p.t. 294—296 °C	Xantoramnină (ramnegina, α-ramnegină) : ramnetină + ramnoză în poziția 3
Ramnocitrină 	foițe galbene din etanol p.t. 221—222 °C	
Robinetină (Norkanugină) 	ace galbene din etanol p.t. 224—234 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Nicotiana tabacum (flori)	C. H. Yang şi colab. (1960)
	Rhamnus infectoria şi *tinctoria* (fructe), *Polygonum hydropiper*	A. G. Perkin (1895, 1902); H. P. Kreynska (—1935); L. Hörhammer şi K. H. Müller (1953)
	Rhamnus tinctoria, saxatilis, infectoria, cathartica	S. Smorawski (1879); R. Robinson (1933); R. Kuhn (1944)
	Rhamnus cathartica (fructe)	A. Tschirch şi R. Polacco (1900); K. V. Rao şi T. R. Seshadri (1947)
	Robinia pseudacacia (lemn), *Gleditschia monosperma* (lemn)	L. Schmid şi K. Pietsch (1931); K. Freudenberg şi L. Hartmann (1954); K. Brass şi H. Kranz (1932)

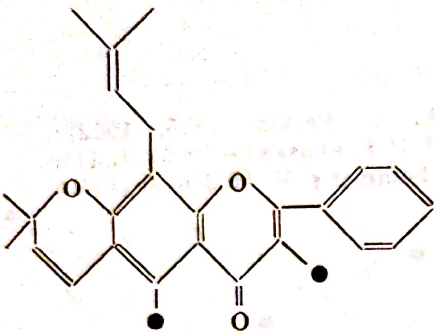
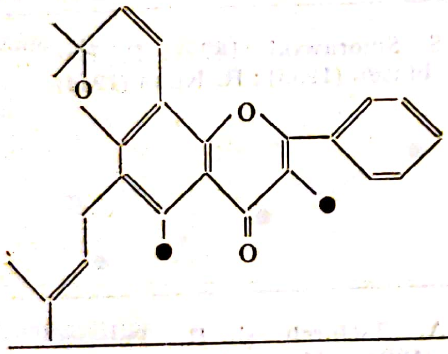
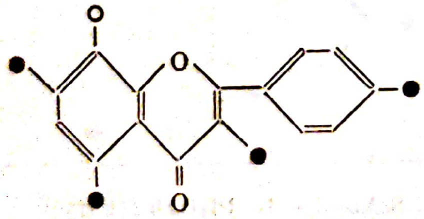
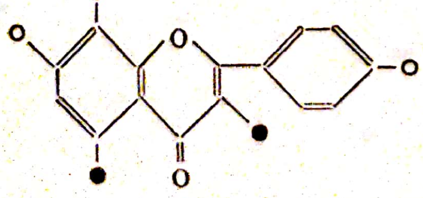
Denumirea şi formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Scoparol $C_{16}H_{12}O_7$		Scoparină (scoparozid) : scoparol + ramnoză
Sericetină  sau 	ace galbene p.t. 157 °C	
Tambuletină 	ace galbene din acid acetic p.t. 269–271 °C	
Tambulină 	plăci galbene închis din acetonă sau acid acetic p.t. 205 °C	

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 228–230 °C	*Spartium scoparium*	M. Mascré şi R. Paris (1937)
	Mundulea sericea (coaja rădăcinii)	B. F. Burrows şi W. D. Ollis (1960)
	Xanthoxylum acanthopodium	K. J. Balakrishna şi T. R. Seshadri (1948)
	Xanthoxylum acanthopodium	P. K. Bose şi J. Bose (1939, 1946); K. J. Balakrishna şi T. R. Seshadri (1948)

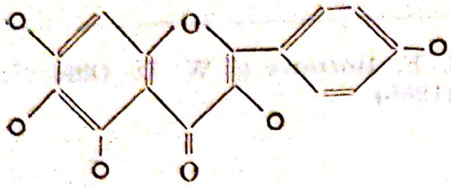
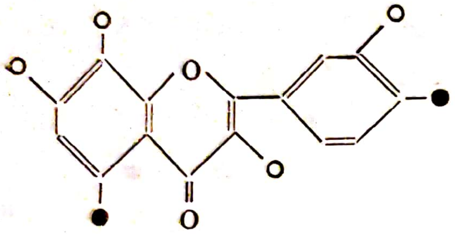
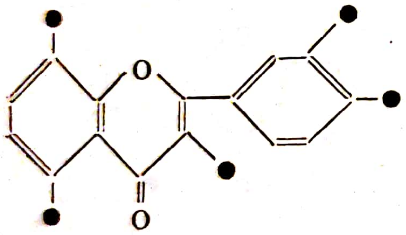
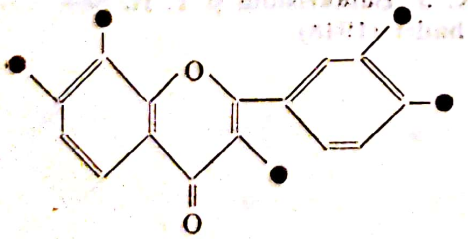
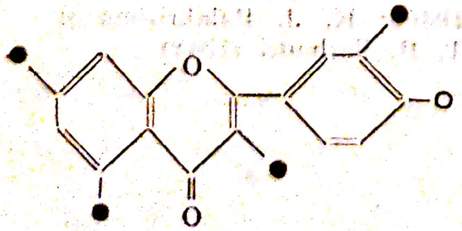
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Tangeretină (Tangeritină) 	bastonașe sau ace gălbui din acetat de etil p.t. 154 °C	
Ternatină 	ace galbene din etanol p.t. 210—210,5 °C	
3′,4′,5,8-Tetra-hidroxi-flavonol 		
3′,4′,7,8-Tetra-hidroxi-flavonol 	foițe galbene din acetonă p.t. 277—278 °C	
3′,5,7-Trihidroxi-4′-metoxi-flavonol 	prisme aurii din etanol diluat p.t. 259—260 °C	Tamarixin-glicozid: 3′,5,7-trihidroxi-4′-metoxi-flavonol + glucoză

Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Citrus nobilis (coaja fructelor)	E. K. Nelson (1934); L. J. Goldsworthy şi R. Robinson (1957)
	Melicope ternata şi *simplex*	L. H. Briggs şi R. H. Locker (1949, 1950)
	Pinus ponderosa	E. F. Kurth şi J. K. Hibbard (1951); S. R. Gupta şi colab. (1955)
	Acacia melanoxylon	F. E. King şi W. Bottomly (1954)
	Thevetia nereifolia, Tamarix troupii (frunze)	R. D. Desai şi colab. (1940); S. R. Gupta şi T. R. Seshadri (1954)

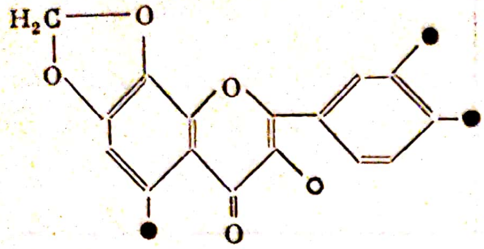
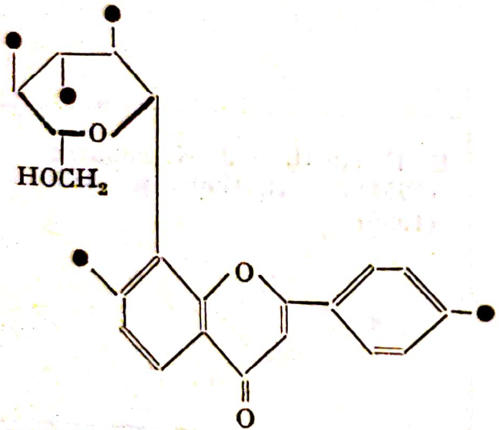
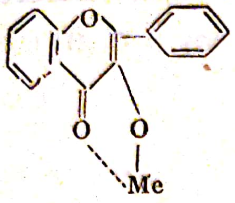
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Varangină 	ace galbene din acetonă p.t. 277–278 °C	
Glicoflavone		
Baiină (5-Desoxi-vitexină) 	p.t. 220 °C (desc.) $[\alpha]_D^{17} -1{,}0°$	Glicozidul necercetat
Orientină (Lutexină) 8-C-Glucozidul luteolinei (v.p. 910) Izoorientină (homoorientină, lutonareină)	p.t. 265–267 °C $[\alpha]_D^{20} -18{,}4°$ p.t. 235 °C $[\alpha]_D^{20} +30{,}8$ (piridină)	Orientozid (lunarină): Orientină + glucoză în poziția 7
Vitexină v. p. 895	p.t. 263 °C $[\alpha]_D^{22} -14{,}7°$	Saponarină: vitexină + glucoză în poziția 7 Vitexin-ramnozid: vitexină + ramnoză

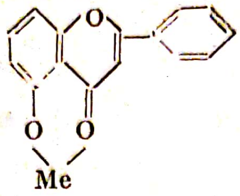
Tabela 12 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Melicope ternata	L. H. Briggs şi R. H. Locker (1949)
	Castanospermum australe	J. J. Simes şi M. Sc. Thesis (1949)
p.t. 259 °C	*Polygonum orientale, Spartium junceum, Hordeum vulgare, Aspalathus acuminatus*	L. Hörhammer şi colab. (1958, 1959); M. K. Seikel şi A. J. Bushnell (1959); B. H. Koeppen şi colab. (1962)
cristale din piridină + apă p.t. 231–232 °C $[\alpha]_D -7,9°$ (piridină)	*Vitex litoralis, Saponaria off., Hibiscus syriacus*	A. G. Perkin (1898); G. Baeger (1906); T. Nakaoki (1952); N. Williamson (1961)
p.t. 215 °C $[\alpha]_D^{23} -110°$	*Hibiscus syriacus, Vitex peduncularis, Crataegus oxyacantha*	T. Nakaoki (1952); V. N. Sharma (1956); U. Fiedler (1956)

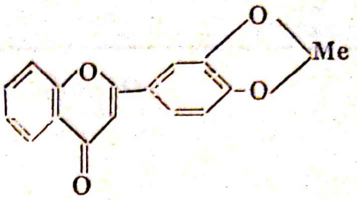
acelea care conțin două grupări hidroxilice în orto în nucleul B (III) formează compuși complecși cu metale



I



II



III

Datorită acestei proprietăți compușii flavonici au fost utilizați încă din antichitate la vopsirea țesăturilor cu mordanți de Al și Cr.

Complecșii cu metalele prezintă în UV o fluorescență caracteristică, fapt care permite folosirea compușilor flavonici ca revelatori în cromatografia pe hîrtie a cationilor metalici.

De asemenea acțiunea stabilizatoare a flavonelor asupra autooxidării vitaminei C și a adrenalinei, constă în blocarea ionilor metalelor grele (în special de Cu^{2+}), care catalizează reacția de autooxidare (I. Davidek, 1960).

Reprezentanți. Numărul mare de cercetări asupra răspîndirii flavonelor a dus la cunoașterea a peste 150 de reprezentanți. Aceștia sînt cuprinși în tabela 12 grupați în: flavone, izoflavone, flavonoli și glicoflavone, înscriși în ordine alfabetică. În tabelă sînt cuprinși compușii flavonici care apar liberi cît și cei care se găsesc sub formă de glicozizi. De asemenea sînt dați și diferiții glicozizi, cu glucidele eliberate prin hidroliză precum și poziția unde acestea sînt fixate.

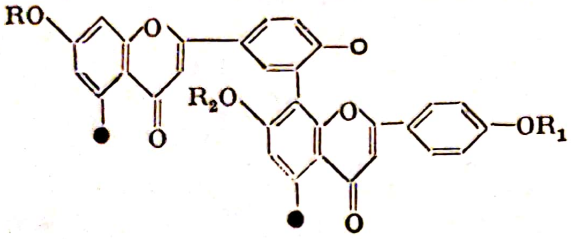
De cele mai multe ori plantele conțin pe lîngă amestecuri de flavone și amestecuri de glicozizi ai aceleiași flavone, fapt care îngreunează studiul lor. Cercetarea acestor amestecuri a luat un mare avînt în urma utilizării metodei cromatografice pe hîrtie.

BISFLAVONOIDE

Cercetători japonezi au găsit, în frunze de *Ginkgo biloba* și specii de conifere, substanțe cu structură bisflavonoidică.

Se cunosc două tipuri de bisflavonoide care se deosebesc prin felul legăturii care unește cei doi flavonili, C—C și C—O—C. Aceste substanțe se formează probabil prin cuplarea a doi precursori flavonici dehidrogenați (W. Baker și colab., 1959).

Ginkgetina (p.t. 342—344°C) este un pigment galben izolat din frunzele de toamnă de *Ginkgo biloba* cu spectrul UV asemănător cu al apigeninei (K. Furukawa, 1932, 1933; K. Nakasawa, 1941). Structura de diapigenil propusă de W. Baker a fost confirmată și prin sinteză (K. Nakasawa și M. Ito, 1962). Tot din *Ginkgo biloba* a fost izolată și izoginkgetina (p.t. 355°C). Alte bisflavonoide cu structură înrudită cu a ginkgetinei sînt caiaflavona și sciadopitisina.

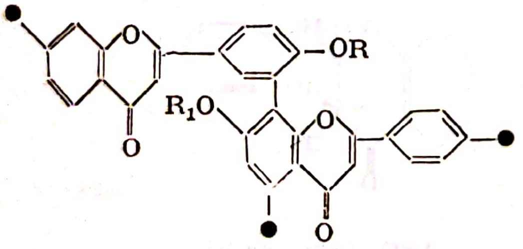


Ginkgetina R=CH_3; R_1, R_2 = H
Izoginkgetina R, R_2 = H; R_1 = CH_3
Caiaflavona R = H; R_1, R_2 = CH_3
Sciadopitisina R, R_1 = CH_3; R_2 = H

Caiaflavona (p.t. 314–315°C, desc.) izolată din *Torreya nucifera* este considerată o 7′-O-metil-ginkgetină (T. Kariyone și T. Sawada, 1958, N. Kawano, 1961).

Sciadopitisina ($C_{33}H_{24}O_{10}.5H_2O$, cristale galbene p.t. 285–286°C) izolată din *Sciadopitys verticillata* și *Taxus cuspidata*, este 4″-O-metil-ginkgetina.

Sotetsuflavona ($C_{31}H_{20}O_{10}.H_2O$, p.t. 264–265°C desc.) a fost extrasă din *Cryptomeria japonica* și *Cycas revoluta* (T. Kariyone și T. Sawada, 1958).

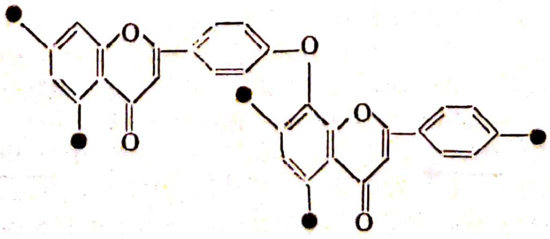


Sotetsuflavonă

R = CH_3, R_1 = H (W. Baker și colab. 1959) sau

R = H R_1 = CH_3 (N. Kawana și M. Jamada, 1960)

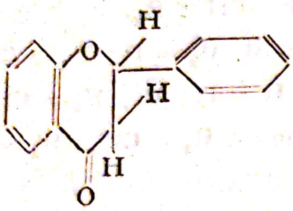
Hinokiflavona ($C_{30}H_{18}O_{10}.H_2O$ p.t. peste 340°C, desc.) este un diflavonil eter, izolat din *Chamaecyparis obtusa* (T. Kariyone și T. Sawada, 1958; N. Kawano și J. Fukui, 1959)

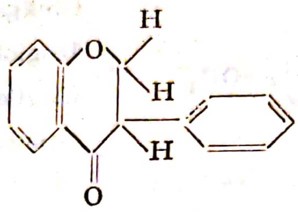


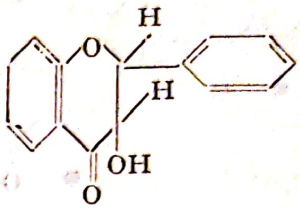
Hinokiflavonă

FLAVANONE, CHALCONE, AURONE ŞI GLICOZIZII LOR

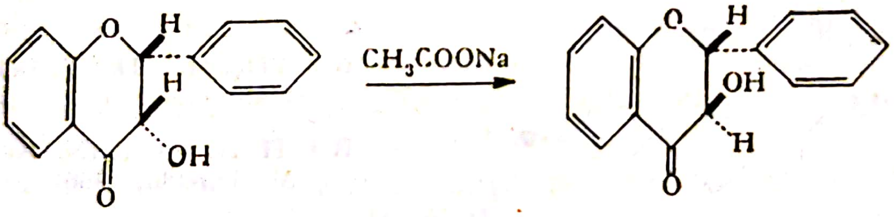
În plante, flavonele sînt de obicei însoţite de derivaţii lor 2,3-dihidrogenaţi, incolori, numiţi flavanone. În frunze, flori şi seminţe flavanonele se găsesc, ca şi flavonele, sub formă de glicozizi, iar în lemn şi scoarţă libere. Se cunosc şi în această serie de compuşi, izoflavanone şi flavanonoli


Flavanonă


Izoflavanonă


Flavanonol

Datorită configuraţiei de la atomul C_2 al flavanonelor respectiv C_3 la izoflavanonelor, acestea prezintă două forme izomere optic active. În cazul flavanonolilor mai intervine şi asimetria de la carbonul din heterociclu care poartă gruparea hidroxilică, existînd astfel în patru forme izomere. În ultimii ani s-a urmărit problema configuraţiei unora din aceşti compuşi. Astfel s-a stabilit pentru flavanonolii naturali configuraţia trans, aceasta fiind mai stabilă. Prin sinteză s-au putut obţine şi compuşi cis, dar aceştia se izomerizează prin tratare cu acetat de sodiu în forma trans (V. B. Mahesh şi T. R. Seshadri, 1955)

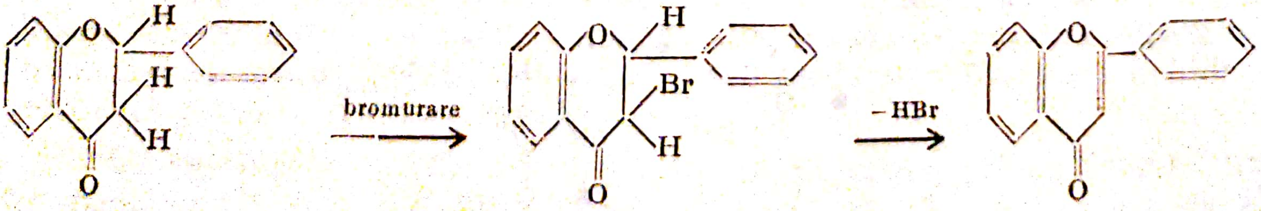


Formă cis sintetică

Formă trans naturală

Datorită configuraţiei trans, flavanonolii naturali se dehidrogenează în mediu alcalin sau acid şi în prezenţa oxigenului din aer, cu transformare în flavonoli (J. C. Pew, 1948).

Numeroase flavanone şi glicozizii lor au fost transformaţi în flavone prin bromurare în poziţia 3, urmată de dehidrobromurare sub acţiunea alcaliilor (St. Kostanecki, 1899—1904; G. Zemplén, 1943; B. Lorette şi colab., 1951)

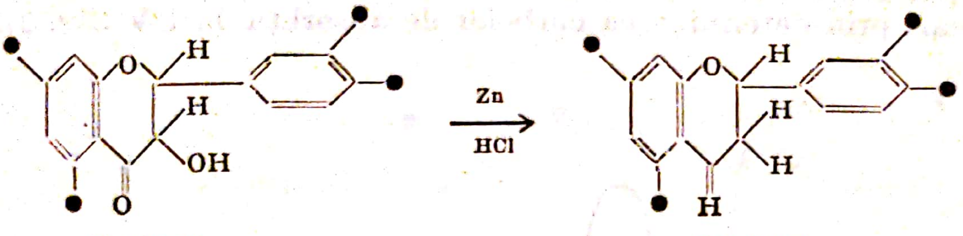


Flavanonă

3-Brom-flavanonă

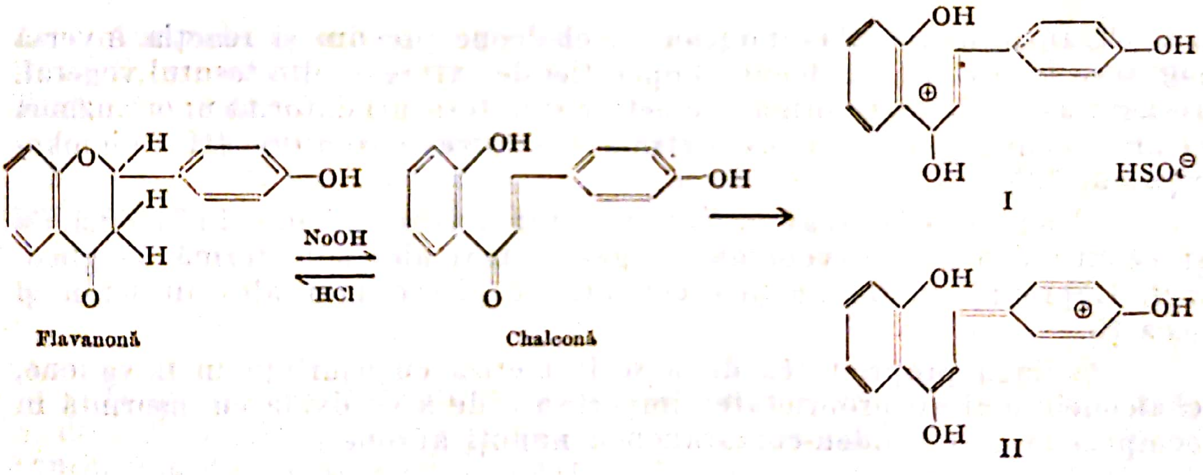
Flavonă

Flavanonolii pot fi reduşi cu Zn şi HCl la flavanone. Astfel, taxifolina este redusă la eriodictiol



Taxifolină Eriodictiol

Deosebit de importantă este izomerizarea flavanonelor cu deschiderea ciclului oxigenat, cu formare de derivaţi ai benzilidenacetofenonei, numiţi chalcone. De exemplu, prin dizolvarea flavanonelor în alcalii diluate rezultă soluţii incolore sau galbene-pal, care prin încălzire se colorează în galben pînă la roşu, datorită formării chalconei. După răcire şi adăugare de acid clorhidric chalcona cristalizează. De asemenea prin dizolvarea flavanonelor în acid sulfuric se obţin soluţii portocalii pînă la roşu, datorită formării sărurilor chalconelor (I sau II) conform următoarelor reacţii



Flavanonă Chalconă Sare de chalconă

Culoarea mai intensă apare cînd este posibilă conjugarea cu o grupare hidroxilică din 4′, cum este ionul II.

Prin încălzirea chalconelor cu acetat de sodiu (G. Zemplén, 1943) se obţin flavanone racemice. Flavanonoli racemici se pot obţine şi prin tratarea flavanolilor cu sulfit acid de sodiu.

Studiind influenţa pH-ului asupra echilibrului flavanonă ⇄ chalconă, M. Shimokoriyama (1957) a arătat că acesta este deplasat spre stînga în mediu acid şi înspre dreapta în mediu bazic. Echilibrul este influenţat de asemenea de prezenţa grupării hidroxilice în anumite poziţii. Astfel, în cazul 5-hidroxi-flavanonelor, datorită legăturilor de hidrogen care se stabilesc între acest hidroxil şi gruparea carbonil, heterociclul este stabilizat. Pe de altă parte, în cazul glicozizilor, dacă de această grupare hidroxilică este legat restul glucidic, echilibrul este deplasat spre forma chalconică (N. Narasinhachari şi T. R. Seshadri, 1948). Aceste schimbări se pot urmări prin determinarea curbelor de absorbţie în UV (fig. 2).

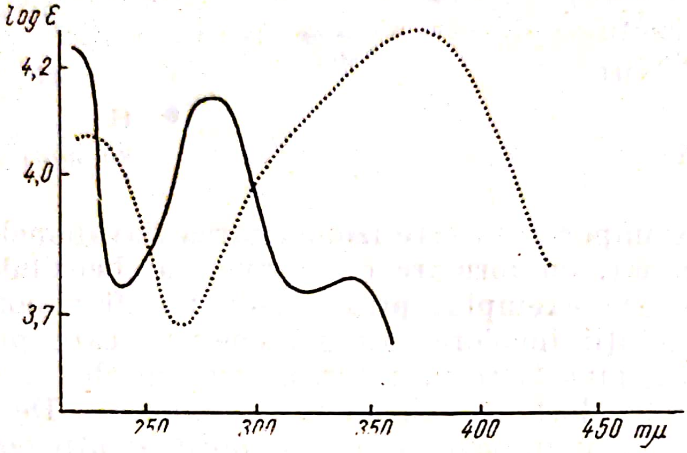
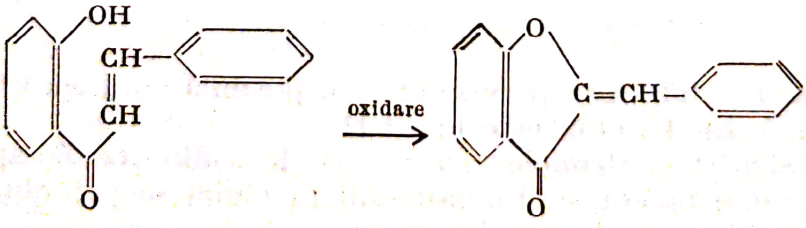


Fig. 2. — Curbe de absorbţie în UV.
——— izosakuranină ; . . . . izosakuraninchalconă (M. Shimokoriyama).

Transformarea flavanonelor în chalcone precum şi reacţia inversă pot avea loc chiar şi în decursul operaţiei de extragere din ţesutul vegetal. Desigur astfel de transformări se petrec şi în ţesuturi datorită unor enzime. O „flavanon-sintează" a fost extrasă din *Citrus aurantium* (M. Shimokoriyama, 1957).

Chalconele apar în flori, mai rar în frunze, lemn şi rădăcină. Ca şi ceilalţi compuşi flavonoidici se găsesc mai ales sub formă de glicozizi. Împreună cu flavanonele corelate se găsesc mai ales în lemn şi scoarţă.

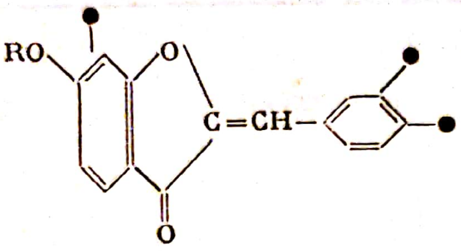
Pe lîngă proprietatea de a se izomeriza cu uşurinţă în flavanone, chalconele mai au proprietatea importantă de a se oxida cu uşurinţă în compuşi ai 2-benziliden-cumaranonei, numiţi aurone

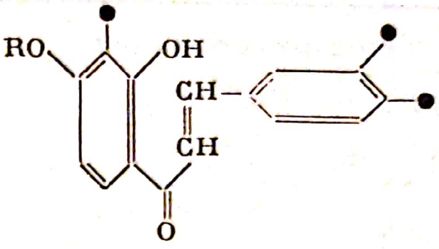


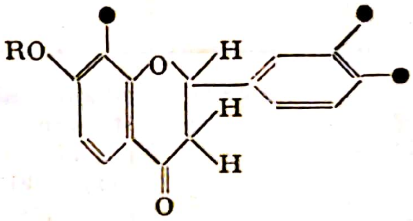
Chalconă

Auronă
(2-Benziliden-cumaranonă)

Auronele au fost găsite în florile unor *Compositae* sub formă de glicozizi dînd acestor flori o culoare galben-aurie intensă. De cele mai multe ori auronele se găsesc împreună cu chalcone (M. Shimokoriyama, 1957). În florile de *Coreopsis tinctoria* se găseşte aurona maritimetina şi chalcona corespunzătoare, ocanina, ambele sub formă de glicozizi, numiţi maritimeină respectiv mareină. La extragerea acestora are loc izomerizarea mareinei în flavanomareină şi astfel în extract apar împreună flavanona, chalcona şi aurona


Maritimeină


Mareină


Flavanomareină

R = Glucozil

Auronele absorb la lungimi de undă mai mari decît ceilalţi pigmenţi înrudiţi, prezentînd patru maxime de absorbţie (T. A. Geissman şi J. B. Harborne, 1956).

În tabela 13 sînt cuprinse flavanonele, chalconele şi auronele naturale cu glicozizii lor. Reprezentanţii flavanonelor naturale sînt mult mai numeroşi decît ai chalconelor şi auronelor.

ROL FIZIOLOGIC ŞI ÎNTREBUINŢĂRI PRACTICE

În frunze flavonele au probabil rolul de a absorbi razele ultraviolete şi deci de a apăra plasma şi clorofila; plantele tropicale şi cele alpine conţin cantităţi mai mari de flavone. După A. Szent-Györgyi compuşii flavonici fac parte din componenţii sistemului respirator al plantei (v. vol. I, p. 695).

Prezenţa flavonelor şi a altor flavonoide în lemn măreşte rezistenţa plantelor la atacul insectelor şi microorganismelor.

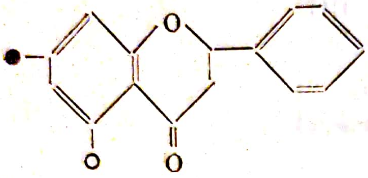
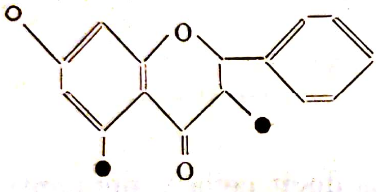
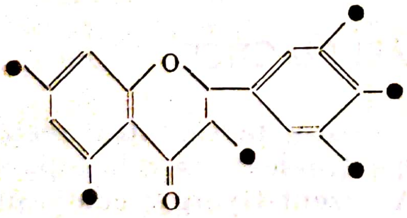
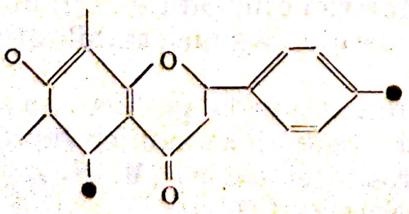
Conţinutul în flavonoide al produselor industriei alimentare obţinute din fructe, şi a ceaiului, are o influenţă asupra gustului, aromei, stabilităţii şi proprietăţilor fiziologice.

Prin cercetări în care s-a făcut uz de cromatografia pe hîrtie, s-a pus în evidenţă existenţa în ceai a numeroşi glicozizi ai camferolului, quercetinei şi miricetinei, precum şi a unor proantocianidine (M. N. Zaprometov, 1958; K. M. Djemuhadza şi M. N. Nestiuk, 1960).

Flavonele se folosesc ca substanţe antioxidante la conservarea grăsimilor, mărind totodată valoarea lor nutritivă (M. S. El-Rafey, 1944;

Tabela

Principalele flavanone, chal

Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Flavanone şi flavanonoli		
Alpinetină 	p. t. 223°C	
Alpinonă 	cristale din benzen p.t. 179—181 °C $[\alpha]_D^{20}+91°$ (piridină) 3-acetil-derivat: p.t. 135 °C $[\alpha]_D^{20}+17°$ (piridină)	
Ampelopsină **(Dihidromiricetină)** 	p.t. 245—246 °C	
Angoforol (±) 	p.t. 150 °C	

13

cone, aurone şi glicozizii lor

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Alpinia chinensis (seminţe)	Y. Kimura (1940); K. V. Rao şi T. R. Seshadri (1946); A. Robertson şi colab. (1950)
	Alpinia japonica (seminţe), *Pinus*, diferite specii	Y. Kimura şi M. Hoshi (1935, 1937); J. Gripenberg şi colab. (1955); G. Lindstedt (1951)
	Pinus, diferite specii	H. L. Hergert (1956)
	Angophora lanceolata	J. Birch şi colab. (1960)

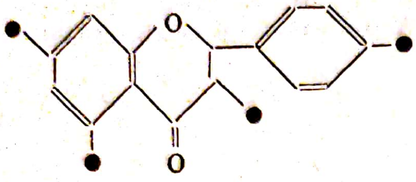
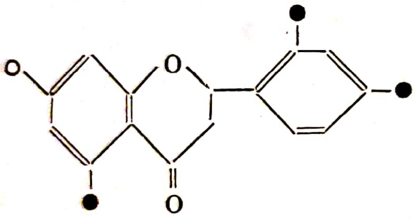
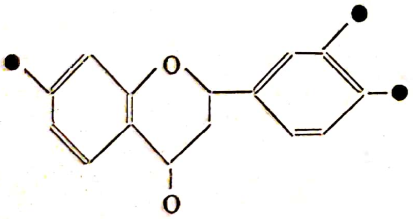
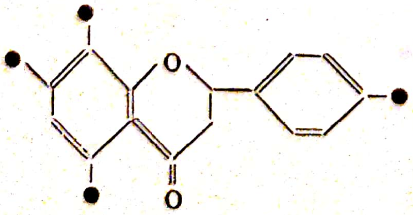
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Aromadendrină (Caturanină, Dihidrocamferol) 	cristale din etanol 80 % p.t. 224—225 °C $[\alpha]_D^{20}$ +45° pînă la +52° (acetonă + apă 1 : 1)	Engeletină : 3-L-ramnozid Izoengeletină stereoizomer
Artocarpanonă 		
Butină 	cristale din etanol p.t. 224—226 °C $[\alpha]_D$ −18,7°	Butrină : butină + 2 mol glucoză în pozițiile 7 și 3′
Cartamidină 	p.t. 218 °C	Izocartamină (cartamină) sub formă chalconică, (v. p. 977)

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Eucalyptus, diferite specii, *Biota orientalis*, *Pinus*, diferite specii (lemn și scoarță). *Cercidiphyllum japonicum* (lemn)	J. H. Maiden și H. G. Smith (1897); H. Erdtman și Z. Pelchowicz (1956); M. Hasegawa (1956); M. Fukushina și T. Kondo (1943).
cristale din etanol p.t. 176–177 °C $[\alpha]_D^{15}$ –11°	*Engelehardtia formosana* (scoarță), *Nathofagus procera*	T. Tominaga (1954, 1956); N. F. Janes și J. W. W. Morgan (1960)
p.t. 301–302 °C (desc.) $[\alpha]_D^{18}$ –282°	*Nathofagus procera*	N. F. Janes și J. W. W. Morgan (1960); T. Tominaga și Joshimura (1959)
	Artocarpus integrifolia	K. G. Dave și colab. (1956, 1960, 1961)
cristale din etanol p.t. 193–194 °C $[\alpha]_D^{30}$ –81,7° (piridină)	*Butea frondosa* și *superba* *Acacia mearnsii* și *nycnantha*	J. B. Lal (1937); V. S. Rao și T. R. Seshadri (1950); D. G. Roux și colab. (1960, 1961)
cristale roșii p.t. 228–230 °C	*Carthamus tinctorius*	Ch. Kuroda (1929); N. Narasimhachari și colab. (1950)

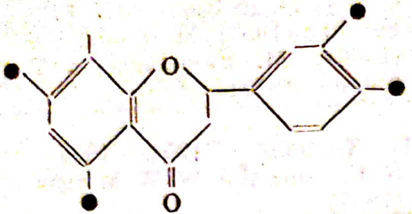
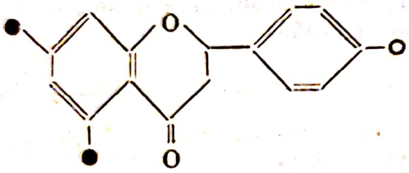
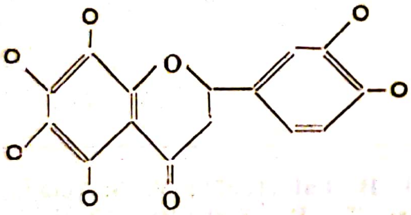
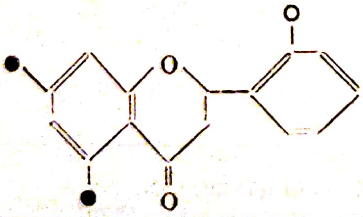
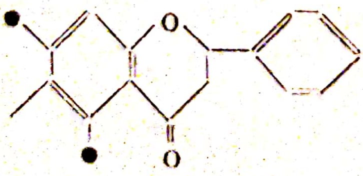
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Cirtominetină 	p.t. 235 °C [α] – 8,5°	Cirtomină : cirtominetină + glucoză
Citrifoliol (l-Izosacuranetină) 	cristale din etanol p.t. 190 °C $[\alpha]_D^{20}$ – 19,7° (etanol abs.)	Citrifoliozid : citrifoliol + glucoză + ramnoză
Citromitină 	p.t. 134 – 136 °C Chalcona coresp. $C_{11}H_2O_8 \cdot H_2O$ p.t. 116 – 117 °C	
Citronetină 	cristale din acid acetic p.t. 222 – 226 °C	Citronină : citronetină + glucoză + ramnoză în poziția 7
Criptostrobină 	p.t. 202 – 203 °C $[\alpha]_D^{20}$ – 33° (metanol)	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 184–186 °C	*Cyrtomium falcatum*	Y. Kishinoto (1956)
p.t. 198 °C $[\alpha]_D^{18}$ –90° (etanol 50 %)	*Citrus trifoliata* (fructe)	A. Sosa şi Ch. Sannié (1946)
	Citrus mitis (coajă)	G. P. Sastry şi L. R. Row (1961)
p.t. 240–241 °C	*Citrus limonum* şi *sinensis*	J. Shinoda şi S. Sato (1931); R. Yamamoto şi Y. Oshina (1932); A. U. Rahman şi A. A. Khan (1962)
	Pinus strobus (lemn) şi *penthaphilla*	J. C. Alvarez-Novoa şi colab. (1950); G. Lindstedt şi A. Misiorny (1951); M. Sogo şi K. Hata (1954)

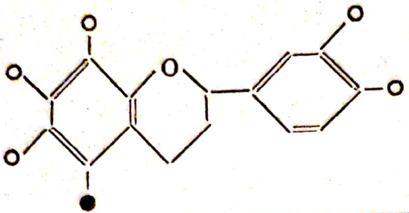
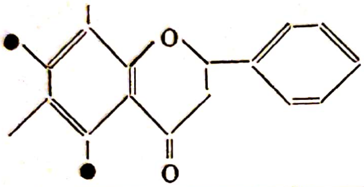
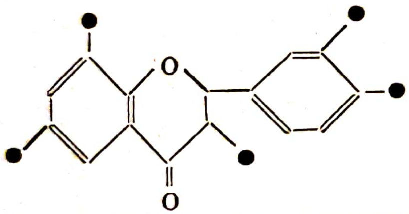
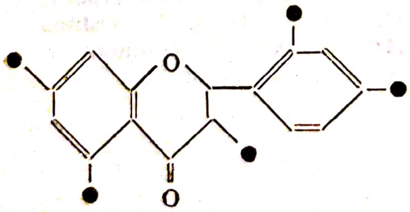
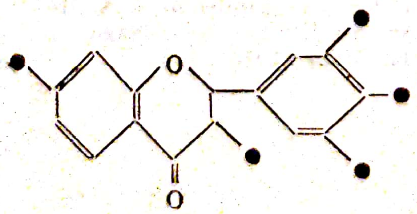
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
5-O-Desmetilcitromitină 	p.t. 146—147 °C	
Desmetoximateucinol 	cristale din etanol p.t. 202,5 °C $[\alpha]_D^{28}$ −50° (acetonă)	
Dihidromelanoxetină 	izolată ca penta-O-metil derivat p.t. 146—148 °C $[\alpha]_D^{30}$ +88°	
Dihidromorină 	p.t. 228 °C	
Dihidrorobinetină 	p.t. 226—228 °C $[\alpha]_D^{20}$ +1,26° (acetonă + apă 1 : 1)	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Citrus mitis	G. P. Sastry și L. R. Row (1961)
	Matteucia orientalis (frunze, tulpină, rădăcină)	S. Fujise (1930–1936)
	Albizzia odoratissima	L. R. Row și C. V. R. Sastry (1963)
	Robinia pseudacacia (lemn)	K. Freudenberg și L. Hartmann (1954)

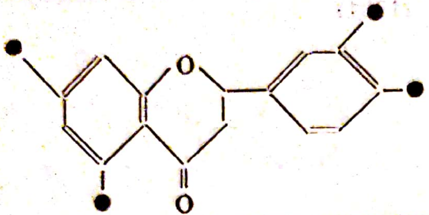
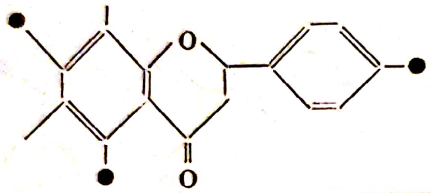
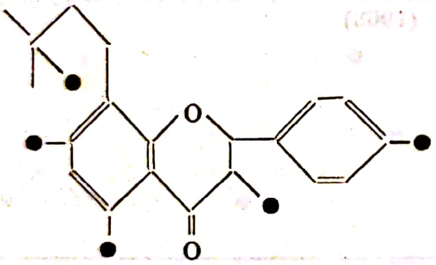
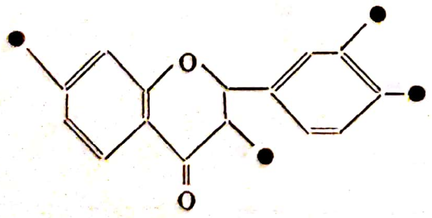
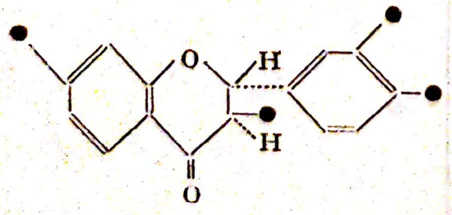
Denumirea și formulă chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Eriodictiol 	cristale din etanol diluat p.t. 262–267 °C	**Eriodictină :** eriodictiol + L-ramnoză în poziția 7
		Eriocitrină 7-β-rutinozida
Farerol (Cirtopterinetină) 	p.t. 211–212 °C $[\alpha]_D$ –18,7° (acetonă)	
		Cirtopterină : farerol + glucidă neidentificată
Felamuretină 	anhidrida cristale din metanol p.t. 220 °C	**Felamurină :** felamuretină + glucoză în poziția 7
Fustină (Dihidrofisetină) 	cristale din apă p.t. (desc.) 216–218 °C	
(+)-Fustină 	p.t. 209–211 °C	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. (desc.) 184—186 °C $[\alpha]^{20}$ —51,5° (piridină)	*Eriodictyon californicum* și *angustifolium*, *Citrus*, diferite specii, *Prunus*, diferite specii	F. B. Power și F. Tutin (1907); W. J. Hadley și O. Gisfold (1944); A. Mager (1942); M. Hasegawa (1957)
p.t. 154—164 °C	*Citrus limon*	R. M. Horowitz și B. Gentili (1960)
	Rhododendron ferrerae Tate, *Angophora lanceolata*	H. R. Arthur și Y. Kishimoto (1955); J. Birch și colab. (1960)
p.t. 232—234 °C	*Cyrtomium falcatum Presl*	Y. Kishimoto (1956)
	Phellodendron amurense	M. Hasegawa și T. Shirato (1953)
	Rhus cotinus și *succedanea* (lemn), *Gleditschia triacanthos*	J. Schmid (1886); T. Oyamada (1935); M. Chadenson și colab. (1955)
	Acacia mollissima	D. G. Roux și E. Paubus (1961)

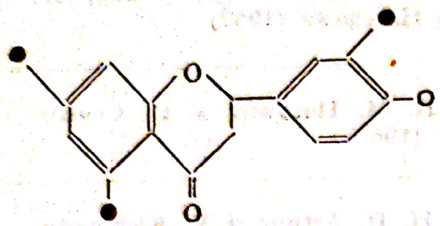
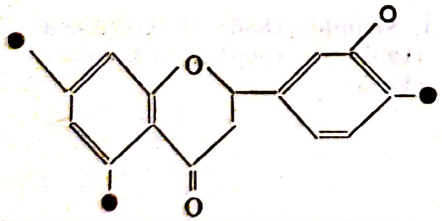
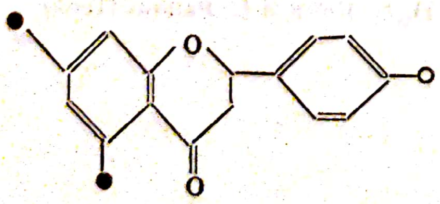
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Hesperitină (Hesperetină) 	cristale din eter p.t. 224—225 °C $[\alpha]_D^{20}$ —37,6° (etanol)	**Hesperidină :** hesperitină + rutinoză fixată în poziția 7 leg. β
		Neohesperidină : hesperitină + neohesperidoză probabil în poziția 7
		Persicozid : hesperitină + glucoză
Homoeriodictiol (Eriodictinon) 	cristale din etanol p.t. 223—225 °C $[\alpha]_D^{20}$ —28,2° (etanol)	
Izosacuranetină (Kikokunetină) 	p.t. 193 °C	**Isosacuranină :** izosacuranetină + glucoză în poziția 7
		Poncirină : izosakuranetină + neohesperidoză în poziția 7

Tabela 13 (*continuare*)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 256—258 °C [α] − 75,3° (piridină)	*Citrus*, diferite specii *Eriodictyon glutinosum* şi *angustifolium*, *Xanthoxilum avicennae*	E. Hoffmann (1876); Y. Asahina şi colab. (1928); J. Shinoda şi M. Kawagoye (1929); G. Mossler (1907); T. A. Geissman (1940); W. J. Hadley şi O. Grisfold (1944); H. R. Arthur şi colab. (1956)
cristale din metanol p.t. 239—244 °C $[\alpha]^{20}_{D}$ −104° (metanol)	*Citrus bigaradia* şi *aurantium* (fructe necoapte)	F. Kolle şi K. E. Gloppe (1936); G. Zemplén şi colab. (1938); W. Karrer (1949); R. M. Horowitz şi B. Gentili (1963)
cristale din apă p.t. 250—260 °C $[\alpha]_{D}$ −112,8° (etanol)	*Prunus persica*	C. Charaux şi J. Rabaté (1935)
	Eriodictyon glutinosum şi *angustifolium*	G. Mossler (1907); T. A. Geissman (1940); W. J. Hadley şi O. Grisfold (1944)
p.t. (desc.) 190 °C $[\alpha]^{13}_{D}$ −41,4° (acetonă 60 %)	*Prunus donarium* (lemn), *Pseudaegle trifoliate* (flori)	J. Shinoda (1929); M. Hasegawa şi T. Shirato (1955); S. Hattori (1929)
p.t. 210—211 °C $[\alpha]^{14}_{D}$ −81,7°	*Poncirus trifoliata*, *Citrus tachibana*, *Citrus decumana* (fructe)	S. Fujise (1929); S. Hattori (1944); T. Kariyone şi T. Matsuno (1954); R. M. Horowitz şi B. Gentili (1963)

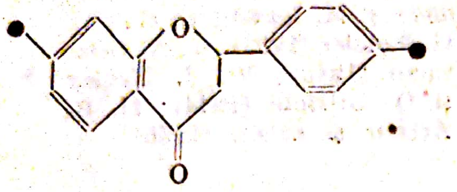
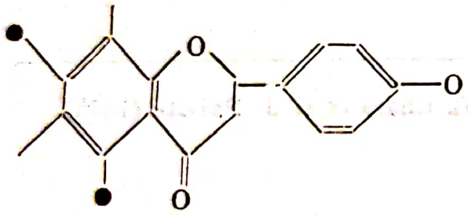
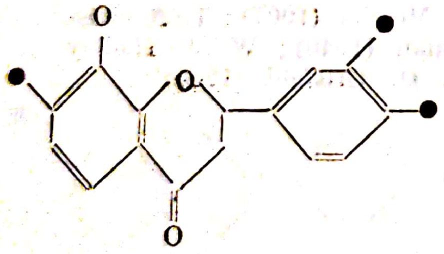
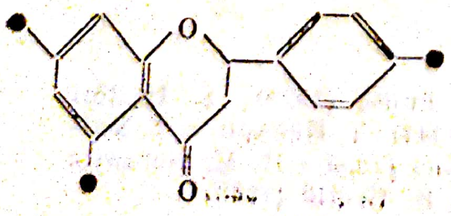
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
(—)-Liquiritigenină 	cristale din etanol p.t. 207—208 °C $[\alpha]_D$ −36°	Liquiritină: liquiritigenină + glucoză în poziția 4′
		Liquiritigenin-7-glucozid și liquiritigenin-7-diglucozid
Mateucinol 	cristale din metanol p.t. 175,5 °C $[\alpha]_D^{28}$ −39,47° (acetonă)	Mateucinină 7-β-glucozid
Metoxibutină 	cristale din acetat de etil + ligroină p.t. 195—197 °C	
Naringenină (Naringetol, Salipurpol) 	cristale din etanol diluat p.t. 248—251 °C	Naringină (aurantiină, izohesperidină, naringozid): naringenină + ramnoză + glucoză în poziția 7

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale din etanol + apă	*Glycyrrhiza glabra* (rădăcini)	J. Shinoda şi I. Ueeda (1934); H. Tatsuta (1951); H. Arakawa şi M. Nakazaki (1960)
	Dahlia variabilis (flori), *Glycyrrhiza glabra*	C. G. Nordström şi T. Swain (1956); V. I. Litvinenko şi colab. (1963)
p.t. 139—141 °C	*Matteucia orientalis* (rizom), *Rhododendron simsii* (frunze)	T. Munesada (1924); Sh. Fujise (1930—34); H. R. Arthur şi W. H. Hui (1954); H. R. Arthur şi S. W. Tam (1960)
	Coreopsis grandiflora	T. A. Geissman şi Ch. D. Heaton (1943, 1944)
p.t. 171 °C [α] —84° (etanol)	*Citrus decumana*, pieliţa boabelor de struguri.	W. Will (1885); Y. Asahina şi colab. (1929); C. Charaux şi J. Rabaté (1931, 1935), R. M. Horowitz şi B. Gentili (1963)

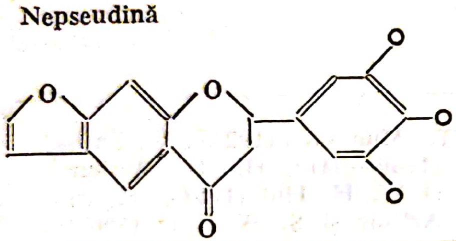
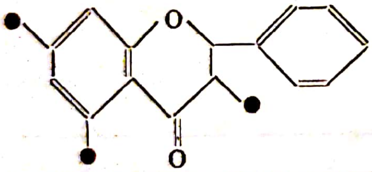
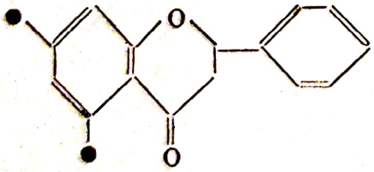
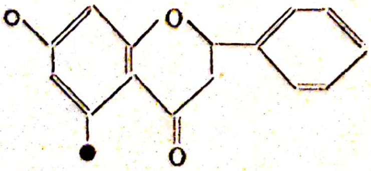
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Prunină : naringenină + glucoză în poziția 7
		Salipurpurozid (floribundozid) : naringenină + glucoză în poziția 5
Nepseudină 	p.t. 116 °C	
Pinobancsină 	cristale din metanol p.t. 177—178 °C $[\alpha]_D^{20}$ +15°	
Pinocembrină 	cristale din metanol p.t. 194—195 °C $[\alpha]_D^{20}$ −53° pînă la −54° (metanol)	
		Verecundină : pinocembrină + glucoză în poziția 5
Pinostrobină 	cristale din metanol p.t. 112—113 °C $[\alpha]_D^{20}$ −56° (metanol)	

Tabela 13 (*continuare*)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale din metanol + apă p.t. 225 °C $[\alpha]_D - 41,8°$ (acetonă)	*Citrus decumana, Acacia longifolia* (flori), *Prunus mume* și *aequinoctialis*	Keeman (1946); G. M. Marini-Bettòlo, (1952); M. Hasegawa (1952–1959)
cristale din apă p.t. 227 °C $[\alpha]_D - 111°$ pînă la $-116,8°$ (etanol)	*Salix purpurea, Acacia floribunda*	C. Charaux și J. Rabaté (1931, 1933); G. Zemplén și colab. (1943); R. A. Paris (1952)
	Neorautanenia pseudopachyrrhiza	L. Crombie și D. A. Whiting (1962)
	Pinus banksiana și alte specii de *Pinus* (lemn)	H. Erdtman (1946); G. Lindstedt (1950); V. B. Mahesh și T. R. Seshadri (1955)
	Pinus cembra și alte specii de *Pinus* (lemn)	H. Erdtman (1946); G. Lindstedt (1950); H. L. Hergert (1956); M. Hasegawa (1951)
	Prunus ssiori	M. Hasegawa (1956)
	Pinus strobus și alte specii de *Pinus, Prunus avium*	H. Erdtman (1946); G. Lindstedt (1951); V. B. Mahesh și T. R. Seshadri (1955); C. Mentzer și colab. (1954)

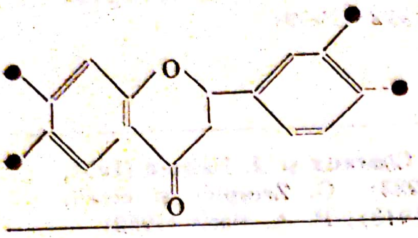
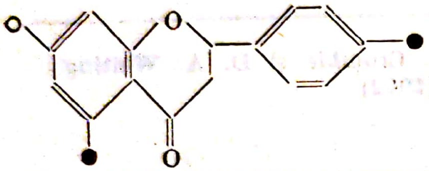
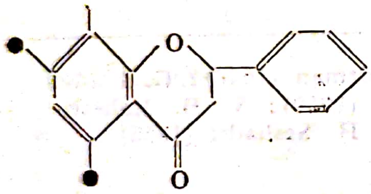
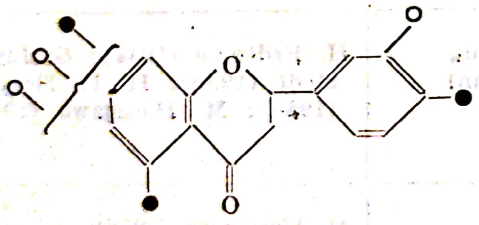
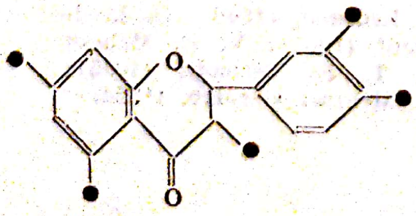
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Platimenină 	cristale din apă p.t. 229 °C	
Sacuranetină 	cristale din benzen p.t. 150 °C	Sacuranină : sacuranetină + glucoză în poziția 5
Strobopinină 	cristale din acid acetic p.t. 225—227 °C $[\alpha]_D^{20,5}$ —60,5° (metanol)	
Sudachitină 	p.t 239,5—240,5 °C	
Taxifolină (Distilină, Dihidroquercetină) 	240—242 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20}$ +46° (acetonă + apă 1 : 1)	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Plathymenia reticulata	F. E. King şi colab. (1953)
p.t. 212 °C [α] —106° (acetonă)	*Prunus puddum* şi alte specii de *Prunus* (lemn şi scoarţă)	Y. Asahina (1908, 1928); N. Narasimhachari şi colab. (1949, 1951): M. Hasegawa (1957)
	Pinus strobus şi alte specii de *Pinus*	H. Erdtman (1946); G. Lindstedt (1950, 1951); M. Sago şi K. Hala (1954); T. Kondo şi H. Ito (1956)
	Citrus sudachi	T. Horie şi colab. (1961)
	Picea excelsa Douglas (scoarţă), *Larix kaempferi*, *Prunus*, diferite specii lemn, *Pinus ponderosa* (scoarţă)	J. C. Pew (1948, 1949); K. Nishida (1952); M. Hasegawa (1957); E. F. Kurth şi colab. (1956)

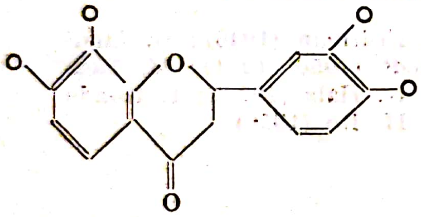
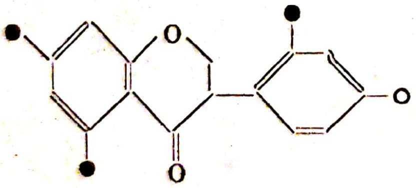
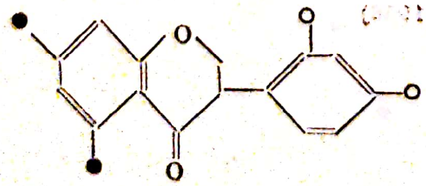
Denumirea și formula chimică a glicozidului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
		Astilbină : taxifolină + ramnoză în poziția 3 **Glucodistilină :** taxifolină + glucoză
3′,4′,7,8-Tetrametoxi-flavanonă 	cristale din sulfură de carbon p.t. 143—144 °C	
Izoflavanone **Fereirină** 	cristale din metanol diluat p.t. 210—212 °C	
Homofereirină 	cristale din metanol diluat p.t. 168—169 °C	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
cristale din etanol p.t. 179—180 °C	*Astilbe odonthophylla*, *Coreopsis grandiflora* (petale)	K. Hayashi şi K. Ouchi (1953); T. A. Geissman şi Ch. D. Headon (1944)
	Chamaecyparis obtusa	T. Kariyone şi Y. Fukui (1956)
	Coreopsis grandiflora (petale)	T. A. Geissman şi Ch. D. Headon (1944)
	Ferreirea spectabilis	F. E. King şi colab. (1952)
	Ferreirea spectabilis	F. E. King şi colab. (1952)

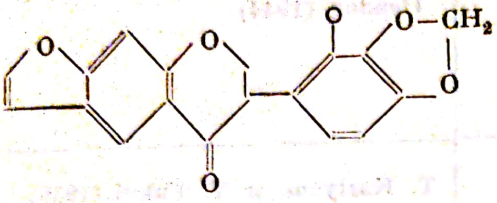
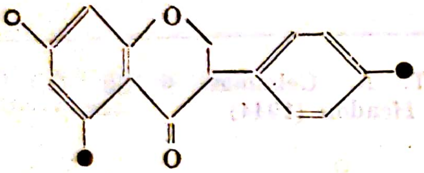
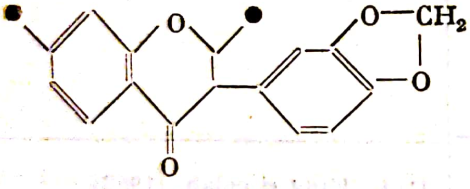
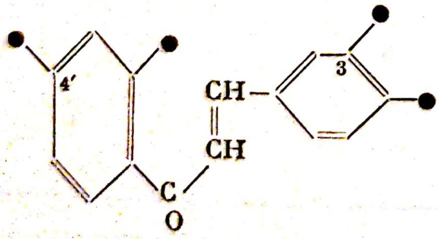
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Neotenonă  	p.t. 180 °C $[\alpha]_D^{21}$ 0° (benzen)	
Padmacasteină (Dihidroprunetină)  	cristale din etanol p.t. 236–238 °C	Padmacastină
Soforol  	p.t. 178,5–179 °C $[\alpha]_D^{16}$ 1,36 (etanol)	
Chalcone **Buteină**  	cristale din etanol diluat p.t. 213–215 °C	Coreopsină 4'-β-D-glucozid
		Izobutrină glucoză în poziția 4' sau 3

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Neorautanenia pseudo-pachyrrhiza, Pachyrrhizus erosus	L. Crombie şi D. A. Whiting (1963)
p.t. 225–227 °C	*Prunus puddum*	N. Narasimhachari şi T. R. Seshadri (1952)
	Sophora japonica	H. Suginome (1959)
p.t. 209–211 °C	*Butea frondosa, Coreopsis gigantea, douglasii* (flori), *maritima, Dahlia variabilis* (flori), *Cosmos sulphureus, luppinatus* (flori), *Bidens laevis*	J. J. Hummel şi Covallo (1894); A. G. Perkin (1904); T. A. Geissman (1941, 1942); E. C. Bate-Smith şi colab. (1945); M. Shimokoriyama şi S. Hattori (1953, 1056); L. Farkas şi L. Pallos (1959)
p.t. 190–191 °C	*Butea frondosa* (flori)	B. Puri şi T. R. Seshadri (1954, 1955)

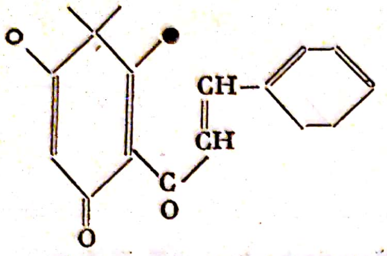
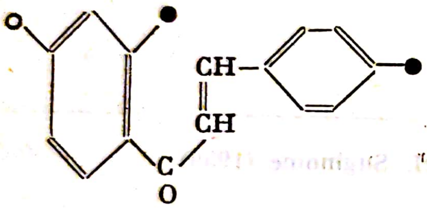
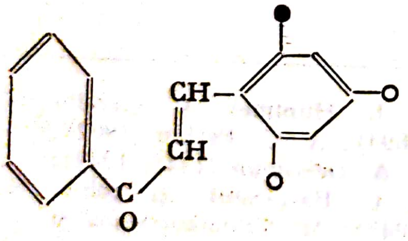
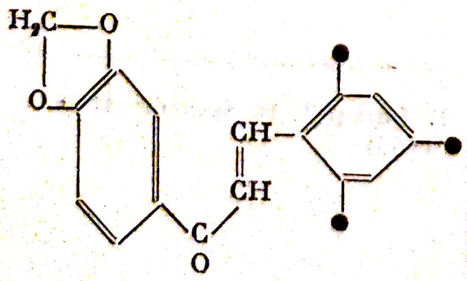
Denumirea şi formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Ceropten 	prisme galben lămîie p.t. 137–140 °C	
2′,4-Dihidroxi-4′-metoxichalconă 	ace galbene din etanol diluat p.t. 172–176 °C	
2-Hidroxi-4,6-metoxichalconă 	p.t. 114 °C	
Hisopin-aglicon 	pulbere portocalie din alcool diluat p.t. 265–270 °C	Hisopină conţine ramnoză şi glucoză

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Pityrogramma triangularis, Ceropteres triangularis	W. C. Blasdale (1903) ; M. Nilson (1959) ; S. Forsén şi M. Nilson (1959)
	Xanthorrhoea australis	H. Duewell (1954)
	Pinus griffithii	V. B. Manesh şi T. R. Seshadri (1955)
prisme incolore p.t. 275 °C	*Herba hissopi, Capsella bursa pastoris*	O. Tunmann (1918) ; O. A. Oesterle (1922)

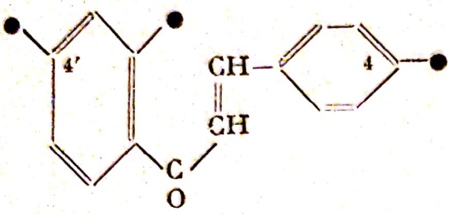
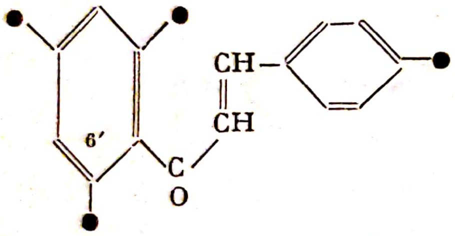
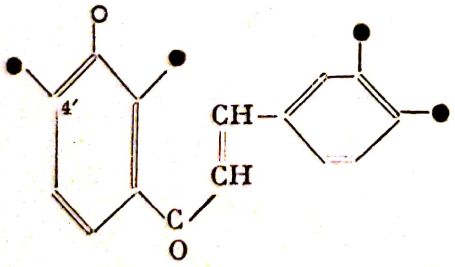
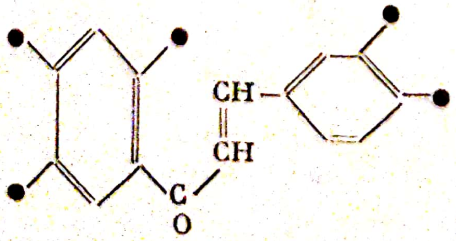
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Izoliquiritigenină (forma chalconică a liquiritigeninei) 	cristale galbene din etanol apos, p.t. 200—204 °C	Izoliquiritină (4-glucozid) 4'-β-D-glucozid
		Izoliquiritigenin-4-Diglucozid
Izosalipurpurol (forma chalconică a naringeninei) 		Izosalipurpurozid (6'-glucozid)
Lanceoletină 	izolată ca acetat	Lanceolină (4'-glucozid)
Neoplatimenină 	plăci portocalii, p.t. 232 °C (desc.)	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 185–186 °C (desc.) $[\alpha]_D$ −60,8° p.t. 230–232 °C $[\alpha]_D$ −61,5°	*Dahlia variabilis*, flori, *Glycyrrhiza glabra* (rădăcini)	E. C. Bate-Smith şi T. Swain (1953); B. Puri şi T. R. Seshadri (1955); V. I. Litvinenko şi colab. (1963, 1964)
	Dahlia variabilis var. *Coton*	C. G. Nordström şi T. Swain (1956)
cristale galbene din apă p.t. 172–174 °C $[\alpha]_D$ −20° (etanol)	*Salix purpurea* (scoarţă)	C. Charaux şi J. Rabaté (1933); G. Zemplén şi colab. (1943)
	Coreopsis lanceolata şi *saxicola* (flori)	M. Shimokoriyama şi S. Hattori (1953)
	Plathymenia reticulata	F. E. King (1953)

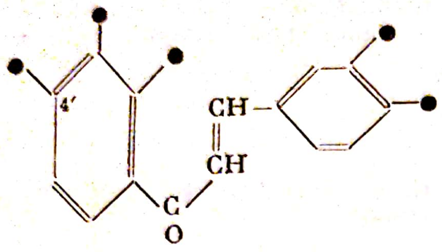
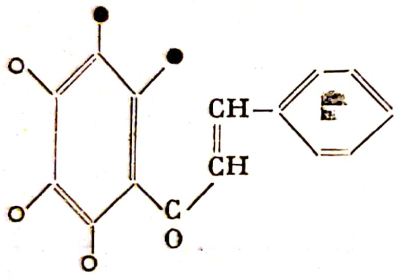
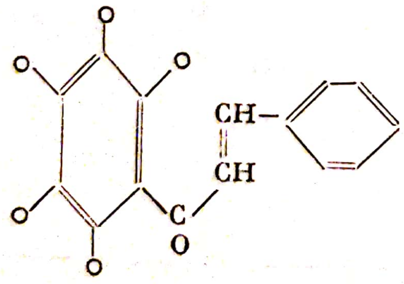
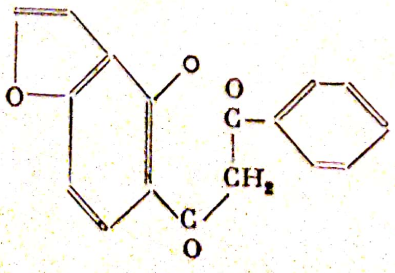
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Ocanină 	plăcuțe portocalii din acid acetic, p.t. 235—240 °C	Mareină 4'-glucozid
Pedicină 	cristale portocalii din eter, p.t. 143—145 °C	
Pedicelină  O O O CH CH O C O O	cristale incolore din eter, p.t. 93 °C	
Pongamol (Lanceolatină C) 	prisme galbene din etanol+acid acetic p. t. 128—129°C.	

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Cyclicodiscus gabunensis, Coreopsis maritima şi *gigantea* (flori).	F. E. King şi T. J. King (1951); J. B. Harnborne şi T. A. Geissman (1956);
	Didymocarpus pedicellata (frunze)	S. Siddiqui (1939); K. V. Rao şi T. R. Seshadri (1949)
	Didymocarpus pedicellata (frunze)	S. Siddiqui (1939); W. Baker (1941)
	Pongamia glabra *Tephrosia lanceolata*	S. Rangaswami şi T. R. Seshadri (1941); S. Rangaswami şi B. V. R. Sastry (1954, 1955)

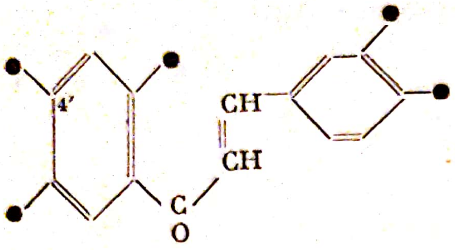
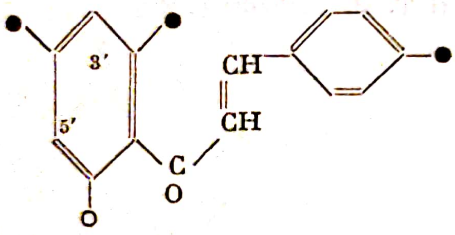
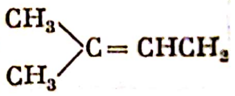
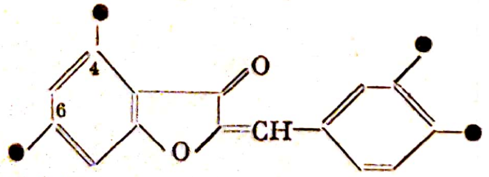
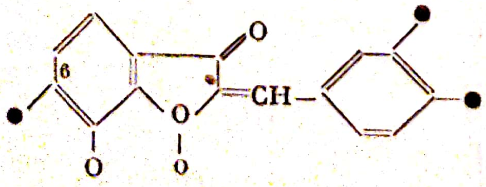
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Stilopsidină 	p.t. 225 °C (desc.)	Stilopsină glucozid, probabil în poziția 4′
Xantohumol  în poziția 3′ sau 5′  $\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle C=CHCH_2$	p.t. 172 °C	
Aurone Aureusidină (Cenuină) 	p.t. 270—275 °C	Aureusină 6-glucozid Cernozid 4-glucozid
Leptosidină 	cristalizat din metanol p.t. 252—254° C	Leptosină 6-glucozid

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
	Coreopsis stillmanii (flori)	M. K. Seikel şi T. A. Geissman (1950): M. K. Seikel şi colab. (1955)
	Humulus lupulus	F. Govaert şi colab. (1957)
cristalizat din alcool diluat p.t. 250–258 °C	*Antirrhinum majus, Oxalis cernuca*	T. A. Geissman (1950, 1955); G. B. Marini-Bettólo (1954, 1956)
cristalizat din metanol p.t. 229–231 °C	*Coreopsis grandiflora, lanceolata* şi *saxicola*	T. A. Geissman şi Ch. D. Heaton (1943); M. Shimokoriyama şi S. Hattori (1953)

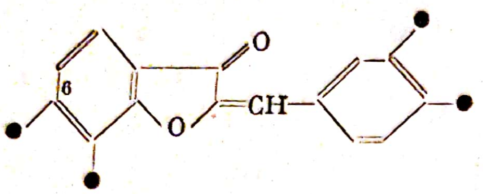
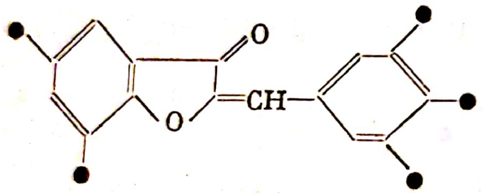
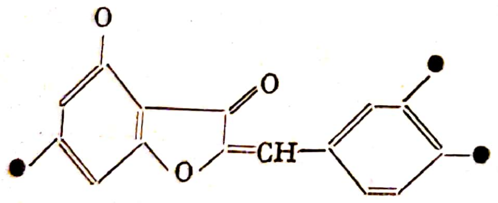
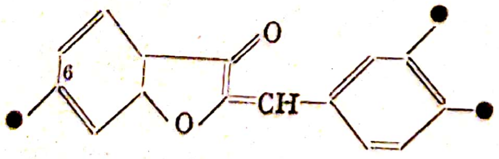
Denumirea și formula chimică a agliconului	Constante fizice ale agliconului	Glicozidul
Maritimetină 		Maritimeină 6-glucozid
4,6,3′,4′,5′-Pentahidroxiauronă 	se descompune la circa 350°C	Bracteină 4-glucozid
Rengasină 	ace galbene din metanol apos, p.t. 314–316 °C	
Sulfuretină 	cristale galbene din etanol diluat, p.t. 280–285 °C	Sulfureină 6-glucozid
3′,4′,6-Trihidroxiauronă probabil identică cu sulfuretina	prisme portocalii galbene, p.t. 310–312 °C	Palastrină 3′,6-diglucozid 6-Monoglucozid 6-Diglucozid

Tabela 13 (continuare)

Constante fizice ale glicozidului	Găsit în	Autori
p.t. 208—214 °C	*Coreopsis maritima, tinctoria* și *gigantea*	T. A. Geissman și J. B. Harborne (1956)
	Helichrysum bracteatum	R. Hänsel și colab. (1962)
	Melanorrhea specii	F. E. King și colab. (1962); L. Farkas și colab. (1964)
cristale portocalii-roșii din apă, p.t. 190—196 °C	*Cosmos sulphureus, bipinatus, Bidens laevis, Coreopsis maritima, Dalia variabilis*	S. Hattori și colab. (1953, 1956); T. A. Geissman și colab. (1954, 1956); C. G. Nordström și T. Swain (1956)
prisme din butanol, p.t. 199—200 °C	*Butea frondosa, Dahlia variabilis*	B. Puri și T. Seshadri (1955); C. G. Nordström și T. Swain (1953)

W. Heiman și colab., 1953). Flavonolii sînt superiori altor compuși flavonici, iar grupele hidroxilice orto și para măresc activitatea antioxidantă. Gosipetina și robinetina sînt compuși cu activitate antioxidantă ridicată, dar quercetina are avantajul că este mai răspîndită. Oxidarea „nucleară“ permite transformarea cu ușurință a quercetinei în gosipetină (K. V. Rao și T. R. Seshadri, 1947).

Rutina și quercetina au un loc bine stabilit, în terapeutică, fiind produse farmaceutice de mare circulație.

PRINCIPII DE IZOLARE, DETERMINARE ȘI DOZARE

Datorită prezenței în țesutul vegetal a enzimelor capabile să hidrolizeze glicozizii, pentru a obține extracte cît mai apropiate de compoziția naturală trebuie luate măsuri atît în ce privește păstrarea materialului cît și a modului în care se face extracția.

Pentru inactivarea enzimelor cea mai potrivită metodă este uscarea rapidă sau fierberea materialului proaspăt cu alcool, la care se adaugă o cantitate mică de carbonat de calciu pentru a evita hidroliza acidă.

Extracția se face întrebuințînd pe rînd trei sau patru solvenți în ordinea crescîndă a polarității, deoarece atît glicozizii cît și agliconii au solubilități foarte diferite, după gradul de metilare sau numărul unităților de glucide.

Alegerea metodicii de extragere este arbitrară, avînd o importanță deosebită contribuția personală și experiența cercetătorului.

Pentru amestecurile obișnuite de pigmenți flavonoidici este potrivită extracția materialului vegetal proaspăt cu etanol sau metanol. Materialul uscat și pulverizat e bine să fie extras mai întîi cu eter de petrol sau benzen pentru îndepărtarea materiilor rășinoase. S-a observat însă că în lemn există unele flavone solubile în eter de petrol sau benzen.

În cazul particular al antocianilor este potrivită extracția cu alcool ce conține HCl 1–2%; prin diluare cu eter și păstrare precipită clorura de antocian.

Din extracte alcoolice diferiții compuși flavonoidici pot fi extrași sau precipitați selectiv.

Antocianii pot fi separați prin repartiție între solvenți organici și apă și pot fi identificați prin schimbarea culorii soluției acide la alcalinizare cu Na_2CO_3 (G. M. Robinson și R. Robinson, 1931).

Flavonele și flavon-glicozizii dau precipitate sau colorații galbene prin tratare cu acetat de Cu sau Cd care se decolorează prin tratare cu acid acetic (R. Neu, 1956). Se poate folosi și acetatul de Pb, iar din precipitatul format flavonele sînt eliberate prin tratare cu H_2S.

Pentru identificarea diferitelor flavonoide se pot executa diferite reacții de culoare atît pe extracte cît și direct pe țesutul vegetal. Reacțiile de culoare executate direct pe țesutul vegetal dau o orientare valoroasă pentru prelucrarea ulterioară a materialului.

Petalele florilor fiind lipsite de clorofilă şi fenoli neflavonoidici se pretează cel mai bine la reacţii de culoare executate pe ţesut. Astfel, în prezenţa vaporilor de amoniac coloraţia roşie datorită antocianilor se schimbă în violet sau albastru. Dacă antocianii sînt însoţiţi de flavone culoarea roşie se schimbă în verde-albăstrui sau verde. Ţesuturile albe sau galbene, ce conţin flavone sau flavonoli, primesc în prezenţa vaporilor de amoniac o coloraţie galbenă sau îşi intensifică culoarea galbenă iniţială. Chalconele şi auronele pigmentează ţesutul în galben viu, iar la proba cu amoniac are loc o schimbare izbitoare a culorii spre roşu sau roşu-portocaliu.

În extracte identificarea se face prin reacţia cu alcalii şi reacţia de reducere cu Mg şi HCl (v. proprietăţile chimice). Alte reacţii caracteristice se obţin cu $FeCl_3$ (T. R. Seshadri şi colab., 1952), cu $SbCl_5$ (G. B. Marini Bettólo şi A. Ballio, 1946) cu acetatul de Pb (T.B. Gage şi colab., 1951) şi cu acidul boric (K. Tanböck, 1942, K. M. Djemuhadze şi M. N. Nestiuk, 1960).

Cea mai valoroasă metodă folosită astăzi este cromatografia pe hîrtie, atît pentru flavonoidele libere cît şi pentru glicozizi. Această metodă permite separarea, identificarea şi dozarea celor mai diferite amestecuri (E. C. Bate-Smith, 1948, 1950 ; R. J. Block, R. Le Strange şi G. Zweig, 1952).

Determinarea curbelor de absorbţie în UV a flavonoidelor în soluţii neutre sau alcaline precum şi a complecşilor cu metale constituie una din principalele metode de identificare.

Pentru dozare se folosesc şi metode polarografice (D. K. Engelkeimerr şi colab., 1947 ; T. A. Geissman şi colab., 1947, 1950).

GLICOZIZI STEROIDICI

Numeroase steroide (vol. I, p. 362) constituie agliconi ai unor glicozizi care sînt deosebit de importanţi datorită acţiunii lor fiziologice asupra organismului animal. Pe lîngă un număr mic de steroide, cum sînt sterolii care apar în natură mai frecvent liberi sau ca esteri (steride) şi mai puţin sub formă de glicozizi, există unele grupe mari de steroide care se găsesc mai ales sub formă de glicozizi, cum sînt agliconii glicozizilor cardiotonici şi ai saponinelor.

Atît glicozizii cardiotonici cît şi saponinele formează soluţii apoase, care prin scuturare spumează. Primii au acţiune fiziologică asupra muşchilor inimii, iar ultimele cauzează hemoliză, cînd sînt injectate intravenos.

Glicozizii cardiotonici sînt însoţiţi de multe ori, după cum rezultă din cercetările din ultimii ani, de digitanol-glicozizi, substanţe de natură steroidică dar fără acţiune cardiotonică.

Agliconii diferitelor grupe de glicozizi steroidici se diferenţiază din punct de vedere chimic, în primul rînd, prin natura radicalului legat de ciclul pentanic la C_{17}.

Restul glucidic este legat la hidroxilul din C_3 şi aparţine glucidelor care sînt comune şi celorlalţi glicozizi; fac excepţie glicozizii cardiotonici care posedă şi glucide specifice, care nu au fost găsite decît în cazuri rare în altă parte.

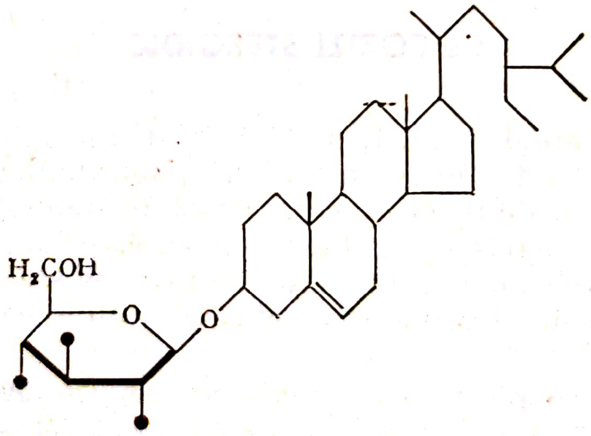
Tot în acest capitol se includ şi o parte din alcaloizii steroidici (v. p. 1164), care apar sub formă de glicozizi în *Solanaceae* şi *Veratrum.*

GLICOZIZI STEROLICI (fitosteroline)

Glicozizii sterolici se găsesc în uleiuri în fracţiunea numită nesaponificabilă, împreună cu sterolii liberi.. Primul glicozid sterolic, sitosterolina, izolat din *Ipomoea purpurea* şi denumit la început fitosterolină (F. B. Power şi A. H. Salway, 1913) şi găsit ulterior în multe alte plante, s-a dovedit a fi un amestec de glicozizi ai sitosterolilor (vol. I, p 368), în care predomină β-sitosterolina.

Majoritatea glicozizilor sterolici cercetaţi pînă în prezent conţin D-glucoză, fiind deci β-D-glucozizi.

Prin alcooliză acidă se eliberează agliconul care este de obicei identic cu fitosterolul care se găseşte şi în stare liberă (L. Marion, 1934). Proprietăţile fizice şi chimice, precum şi reprezentanţii fitosterolilor sînt daţi în capitolul lipide (vol. I, p. 367), de aceea este prezentată aici structura unui tip de glicozid sterolic, β-sitosteril-glucozidul, principalul reprezentant al fitosterolinelor



β-Sitosteril-glucozid

Sitosterolina ($C_{35}H_{60}O_6$) a fost izolată din numeroase plante reprezentînd, după cum s-a mai arătat, un amestec de glicozizi sterolici în care predomină β-sitosteril-glicozidul. Cristalizează sub formă de ace din alcool şi piridină sau apă şi piridină (p.t. 285—295°C desc.). După planta din care a fost extrasă sitosterolina, i s-au atribuit diferite denumiri:

ipuranol izolat din *Ipomoea purpurea* (p.t. 300—305°C), trifolianol din *Trifolium pratense* şi *Gingko biloba*, citrulal (p.t. 285—290°C) din *Colocynth*, cluitianol (p.t. 297°C) din *Taraxacum* şi altele (F.B. Power şi A. H. Salway, 1913). Gloriosalul (p.t. 285—290°C, $[\alpha]_D -22{,}4$ în cloroform) a fost izolat din germeni de grîu şi din crinii *Gloriosa superba* (Clewer şi colab., 1915). Prin cercetarea produşilor de hidroliză s-a dovedit că gloriosalul este un amestec de glicozizi ai sitosterolului şi stigmasterolului (K. Nakamura, 1931). Hoyinul este tot un amestec de glicozizi sterolici izolaţi din *Hoya carnosa* (*Asclepias-carnosa*) (R. Lechner, 1938).

β-Sitosteril-glucozidul (daucosterina) cristalizează sub formă de ace din piridină şi alcool, cu p.t. 305°C (desc.) $[\alpha]_D^{20} - 40{,}1°$ pînă la $-49{,}6°$ (în piridină), a fost izolat din *Daucus carota* (H. Euler şi E. Nordenson, 1908). Structura a fost dovedită ulterior de către L. Zechmeister şi P. Tuzson (1936). Prin prelucrarea a 100 kg de morcovi s-au obţinut 1,06 g β-sitosteril-glucozid. Acest glicozid a fost izolat şi din coaja şi sucul de portocale şi grapefruit (M. B. Matlack, 1929; L. J. Swift, 1952; R. M. Ma şi P. S. Pa, 1953). A fost găsit şi în *Melia Azadirachta*, *Khaya Senegalensis* (G. B. Ferréol şi colab. (1958), rădăcina de *Aristolochia serpentaria* (C. A. Kind şi V. D. Celentano, 1953) şi în făina de arachide (N. J. Morris şi L. S. Lee 1961).

Structura β-sitosteril-glucozidului a fost confirmată prin sinteză (A. H. Salway, 1953).

β-Sitosteril-glucuronidul ($C_{35}H_{58}O_7$, p.t. desc. 280—290 °C; triacetatul p.t. 163—164°C) a fost izolat din *Helichrysum arenarium* (J. Vrkoc, 1959, 1962). Prin hidroliză cu HCl în etanol apos se desface în β-sitosterol şi acid glucuronic.

γ-Sitosteril-glucozidul (p.t. 262°C) a fost izolat din *Pongamia glabra* şi *Butea frondosa* (Murti, 1944). Un glicozid probabil identic s-a găsit într-o varietate de *Nicotiana tabacum* 0,01—0,02% (V. R. Khanolkar şi colab., 1956). Prezenţa glicozizilor sterolici în frunze de tutun a fost arătată şi de alţi autori (J. D. Grossman şi colab., 1958; W. Carruthers şi J. R. Plimmer, 1959).

Stigmasteril-glucozidul se găseşte în uleiul de soia, alături de stigmasterolul liber (H. R. Kraybill şi colab. 1941) şi în *Poralea coryliforia* (H. N. Khastgir, 1959).

α-Spinasteril-glucozidul (p.t. 292°C, $[\alpha]_D^{19} -34{,}1$, în piridină) a fost izolat din sfecla de zahăr. Din 10 kg pulpă uscată s-au putut obţine 2 g (J. Obata şi colab., 1956). Spinasterolina, izolată din rădăcina de senega (J. C. E. Simpson, 1937) este un amestec de glicozizi spinasterolici, în care predomină α-spinasteril-glucozidul.

γ-Spinasteril-glucozidul (p.t. 275—280°C desc.) a fost izolat din frunze de spanac (T. W. Heyl şi D. Larsen, 1934).

Glicozizii sterolici se izolează de obicei din fracţiunea nesaponificabilă a uleiului extras din diferite plante.

GLICOZIZI CARDIOTONICI

Încă din epoca medievală frunzele şi seminţele de *Digitalis purpurea* au fost folosite pentru extragerea unor otrăvuri. Începînd cu sfîrşitul secolului al XVIII-lea drogul extras din această plantă s-a folosit în tratarea unor afecţiuni cardiace. Substanţe de aceeaşi natură erau folosite de băştinaşii din Africa şi America de Sud la pregătirea săgeţilor otrăvitoare, iar vechii egipteni şi romanii foloseau ca medicament extracte din ceapa de mare. Primul glicozid cardiotonic izolat sub formă cristalizată a fost digitalina (Nativelle, 1869). Astăzi se cunosc peste 50 de glicozizi cu acţiune cardiotonică.

Administraţi în organism în cantităţi mici, glicozizii cardiotonici acţionează asupra muşchilor inimii producînd în primul rînd o creştere a intensităţii bătăilor inimii. Supradozarea produce moartea prin oprirea inimii în sistolă.

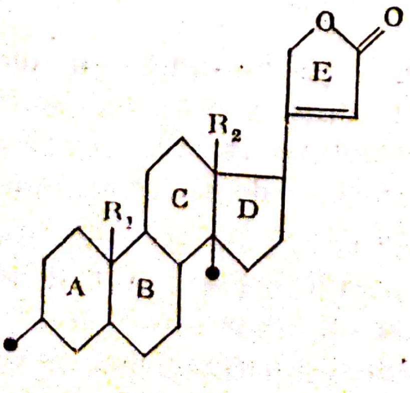
Aceşti glicozizi se găsesc numai în anumite plante, deosebit de bogate fiind cele aparţinînd familiei *Apocynaceae*. De asemenea se găsesc şi în *Scrofulariaceae*, *Liliaceae*, *Moraceae* şi *Ranunculaceae*, avînd o largă răspîndire geografică. Se găsesc în toate părţile plantei acumulate în seminţe, frunze şi rădăcini.

Pentru denumirea glicozizilor cardiotonici se mai folosesc şi denumirile de „digitaloide'' sau principii cardiac-active, iar agliconii se numesc genine. Contrar glicozizilor, geninele nu au acţiune terapeutică fiind otrăvuri puternice.

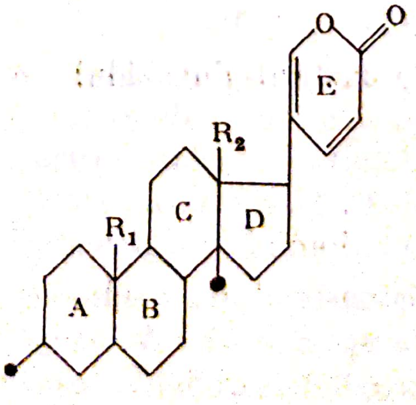
Structura geninelor şi a glicozizilor cardiotonici. Geninele, agliconii glicozizilor cardiotonici au, după cum s-a arătat o structură steroidică şi se caracterizează printr-un inel lactonic nesaturat legat la C_{17}. După numărul atomilor inelului lactonic, geninele sînt de două tipuri :

a) Cardenolide, cu inelul lactonic format din cinci atomi, fiind α, β-nesaturat.

b) Bufadienolide, cu inelul lactonic format din şase atomi, avînd două duble legături.

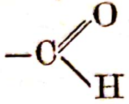


Cardenolidă



Bufadienolidă

Cele mai multe genine au ciclurile A/B cis, aceasta avînd se pare o legătură cu activitatea cardiotonică, iar ciclurile B/C trans şi cele C/D cis. În majoritatea geninelor hidrogenul de la C_5 este orientat β, numai într-un număr redus de cardenolide hidrogenul este orientat α (alocardenolide). Această schimbare în configuraţie atenuează sau chiar suprimă acţiunea farmaco-dinamică, cum este de exemplu cazul uzarigeninei. Geninele se caracterizează de asemenea prin prezenţa a două grupări hidroxilice, una la C_3 orientată de obicei α şi una la C_{14} orientată β. R_1 poate fi $-CH_3$,



$-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$

sau mai rar $-CH_2-OH$, iar R_2 este întotdeauna $-CH_3$.

Numeroşii reprezentanţi ai geninelor mai conţin şi alte grupări legate în diferite poziţii sau conţin duble legături.

Cardenolidele sînt mai numeroase decît bufadienolidele şi se găsesc numai în plante, pe cînd bufadienolidele apar şi în unele animale; veninul secretat de pielea de broască rîioasă conţine bufadienolide.

În plante nu se găsesc genine libere, ci întotdeauna ca glicozizi, restul glucidic fiind fixat la hidroxilul de la C_3.

Glucidele participante sînt D-glucoza şi L-ramnoza, care fac parte din glucidele universal răspîndite, şi o serie de glucide specifice glicozizilor cardiotonici, numite glucide „rare".

Aceste glucide „rare" sînt desoxiglucide şi sînt descrise în capitolul glucide (vol. I, p. 74). Aici este dată numai denumirea acestora.

6-Desoxiglucide: antiaroză (D-gulometiloză), D-alometiloză, L-talometiloză, D- şi L-tevetoză, D-digitaloză, L-acovenoză şi L-acofrioză.

2,6-Desoxiglucide: D-cimaroză, D-sarmentoză, L-oleandroză, D- şi L-diginoză, D-digitoxoză şi D-boivinoză.

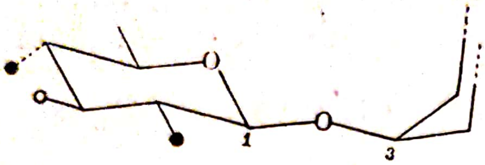
D-Gluco-metiloza a fost găsită într-un singur glicozid cardiotonic, legată de digitoxigenină, în *Digitalis canariensis* (R. Rees şi colab., 1961).

Diferitele glucide „rare" participă la construcţia glicozizilor cardiotonici ca mono-, bi-, tri- şi tetraozide. Glucida „rară" se leagă întotdeauna de aglicon, iar glucida terminală este D-glucoza. Structura generală a glicozizilor cardiotonici poate fi formulată după A. Stoll astfel:

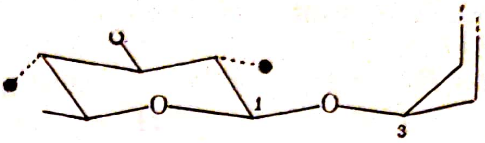
$$\text{Genină-(Glucidă rară)}_m\text{-(D-Glucoză)}_n$$

În unele cazuri, glicozidul nativ conţine o grupare acetil legată de ultimul rest al glucidei „rare", anterior restului de D-glucoză. Gruparea acetil se hidrolizează, cu uşurinţă, sub acţiunea alcaliilor. În ţesutul vegetal există enzime capabile să hidrolizeze restul de D-glucoză terminal, dar nu sînt prezente enzime capabile să desfacă legătura dintre glucidele „rare". Astfel, la extragerea glicozizilor cardiotonici, dacă nu se iau măsuri pentru oprirea activităţii enzimelor, nu se obţin glicozizi nativi ci produşi de hidroliză parţială în care lipseşte restul de D-glucoză terminal. De obicei, la extragerea glicozizilor cardiotonici nu se iau astfel de măsuri, întrucît este mai avantajos să se obţină produsul de hidroliză parţială, acesta fiind mai puţin solubil în apă şi deci mai uşor separabil, fără ca aceasta să aibă influenţă asupra activităţii cardiotonice.

Glucidele participante aparţin fie seriei D, fie seriei L. Glicozizii care derivă de la D-glucide sînt β-glicozizi, iar cei care conţin L-glucide sînt α-glicozizi (W. Klyne, 1950). Formula de conformaţie a seriei β-D şi α-L se poate reprezenta precum urmează (L. F. Fieser şi M. Fieser, 1959)



D-Tevetozid
seria β–D



L-Tevetozid
seria α–L

Proprietăţi fizice. Glicozizii cardiotonici sînt solubili în apă, etanol şi foarte puţin solubili în alţi solvenţi care nu conţin grupare —OH. Soluţiile apoase spumează cu uşurinţă.

Atît geninele cît şi glicozizii sînt substanţe optic active. W. Klyne (1950) a observat că glicozizii steroidici au rotaţia moleculară aproximativ egală cu suma rotaţiei moleculare a steroidei şi a rotaţiei moleculare a α- sau β-metil-glicozidului corespunzător (determinate în etanol). Aceasta este valabil atît pentru cardenolide cît şi pentru bufadienolide.

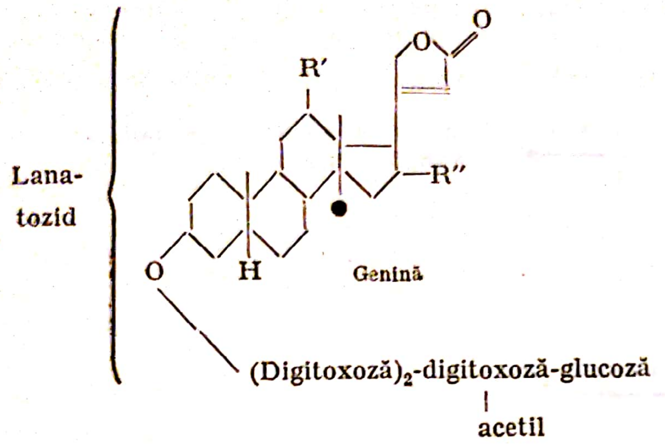
Proprietăţi chimice. La hidroliza acidă a glicozizilor cardiotonici are loc o transformare a geninelor sensibile la acizi, în „anhidro-genine“ (v. p. 1022). Hidroliza 2-desoxiglicozizilor decurge cu uşurinţă, dar aceea a 2-hidroxiglicozizilor necesită condiţii de lucru mai energice. Practic hidroliza acidă se realizează prin fierberea glicozidului la reflux cu un amestec format din acid acetic, apă şi acid clorhidric concentrat (35 :55 :10). Numai cînd se urmăreşte izolarea glucidei „rare“ sau cînd genina nu este sensibilă la acizi se poate folosi hidroliza acidă.

Alcooliza decurge uneori în condiţii mai blînde decît hidroliza (H. E. Voss, 1936). Se lucrează cu soluţie metanolică de HCl 2%, păstrîndu-se proba la 35 °C timp de 7 zile. Glucidele se separă ca metil-glicozizi.

O metodă mai eficace pentru separarea geninelor este aceea a lui C. Mannich şi G. Siewert (1942) aplicată de T. Reichstein (1950) şi care constă în agitarea la rece (15 °C) a suspensiei de glicozid în acetonă, la care s-a adăugat acid clorhidric. Are loc formarea unei acetonide a glicozidului, solubilă, iar prin păstrarea soluţiei timp de 14—17 zile genina depune sub forma unor cristale de acetonidă (rand. 80%). Restul glucidic se eliberează sub formă de clor-derivat. Pentru obţinerea geninei, acetonida se hidrolizează fie cu H_2SO_4 0,6%, fie prin fierbere cu etanol apos.

Hidroliza enzimatică. β-Glicozidaza din drojdie poate desface numai restul de D-glucoză terminal. Din seminţele de *Coronilla glauca* s-a izolat (A. Stoll şi colab., 1949) un preparat enzimatic capabil să hidrolizeze restul de D-glucoză legat direct de genină. După cum s-a mai arătat, nu s-au găsit încă enzime care să desfacă glucidele „rare“.

Pentru stabilirea constituției unui glicozid cardiotonic nativ se aplică următoarea schemă de hidroliză:



R′	R″	genina	lanatozidul
H	H	digitoxigenină	A
H	OH	gitoxigenină	B
OH	H	digoxigenină	C
OH	OH	diginatigenină	D

$$\begin{tikzcd}
& \text{Lanatozid} \arrow[dl, "\text{Alcalii}"'] \arrow[dr, "\beta\text{-Glicozidază}"] & \\
\text{Desacetil lanatozid} \arrow[dr, "\beta\text{-Glicozidază}"'] & & \text{Desglucolanatozid} \arrow[dl, "\text{Alcalii}"] \\
& \text{Genină-(digitoxoză)}_3 \arrow[d, "\text{acizi}"] & \\
& \text{Genină} + 3\ \text{Digitoxoză} &
\end{tikzcd}$$

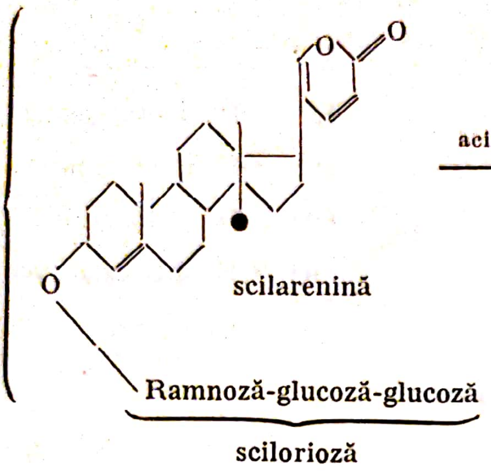
Digitoxină
Gitoxină
Digoxină
Diginatină

Unitățile de monoglucide se leagă liniar prin legături 1—4, iar gruparea acetil este fixată la C_3 (H. Lichti și colab., 1962).

Prin cultivarea unei specii de *Penicillium* pe un mediu cu L-arabinoză s-a putut extrage din miceliu o ramnozidază, care scindează legătura dintre genină și L-ramnoză (A. Stoll și colab., 1951/1952).

Pentru hidroliza glucoscilarenului A se poate aplica următoarea schemă de hidroliză enzimatică şi acidă :

Gluco-scilaren A


O
O
O
scilarenină
Ramnoză-glucoză-glucoză
scilorioză

$\xrightarrow{\text{acizi}}$ Anhidroscilarenină + Scilorioză
(Anhidrogenină)

$\downarrow$ β-glicozidază (emulsină)

$\overbrace{\text{Scilarenină-ramnoză-glucoză}}^{\text{Scilaren A}}$ + D-glucoză

$\downarrow$ strofantibiază

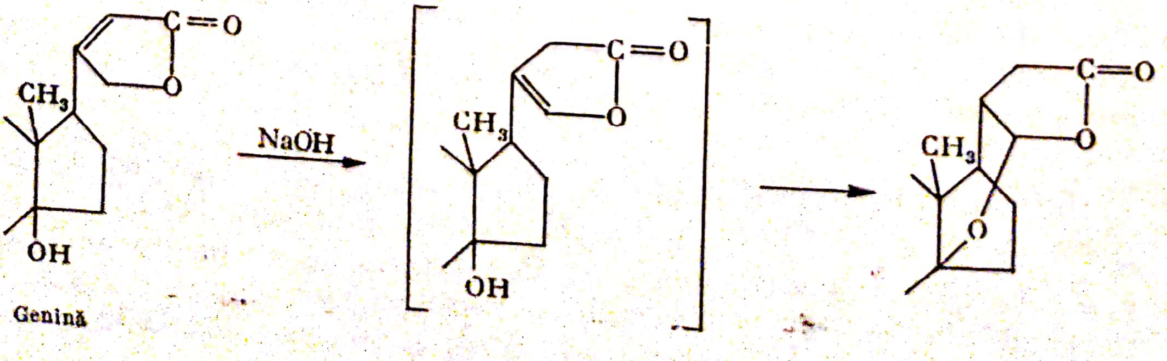
$\overbrace{\text{Scilarenină-ramnoză}}^{\text{Proscilaridină A}}$ + D-glucoză

$\downarrow$ L-ramnozidază

Scilarenină + L-ramnoză

Acţiunea alcaliilor asupra geninelor. Alcaliile acţionează în mod diferit asupra cardenolidelor şi bufadienolidelor.

Asupra cardenolidelor alcaliile au o acţiune de izomerizare rezultînd izogenine, conform următoarei reacţii

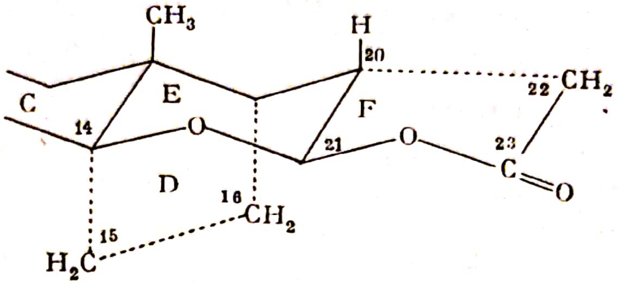

C=O
O
CH_3
OH
NaOH
C=O
O
CH_3
OH
C=O
O
CH_3
O

Genină

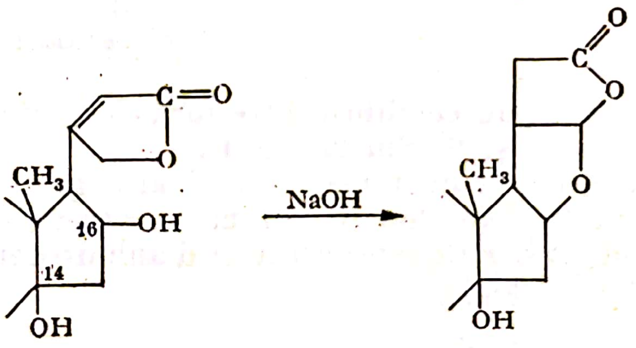
Izogenină

Izomerizarea în izogenină are loc prin tratarea cardenolidei cu hidroxid de sodiu metanolic și diluare imediată cu apă, cînd precipită izogenina. Izomerizarea este reversibilă.

Pe baza analizei conformaționale se atribuie izogeninei următoarea structură (O. Schindler și T. Reichstein, 1956), în care noul ciclu (E) ia forma scaun, iar inelul lactonic (F) este diecuatorial față de ciclul E

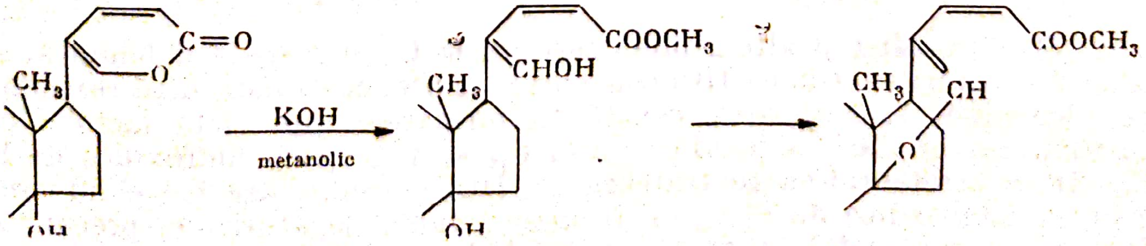

CH3
H
20
22
CH2
C
E
F
14
O
21
O
23
C=O
D
16
CH2
15
H2C

În cazul cardenolidelor care posedă și în poziția C_{16} grupare hidroxilică, cum este de exemplu gitoxigenina, izomerizarea în mediu alcalin are loc cu participarea grupării hidroxilice din C_{16} în locul celei din C_{14}


C=O
O
CH3
16
OH
14
OH
NaOH
O
C
O
CH3
O
OH

Gitoxigenină Izogitoxigenină

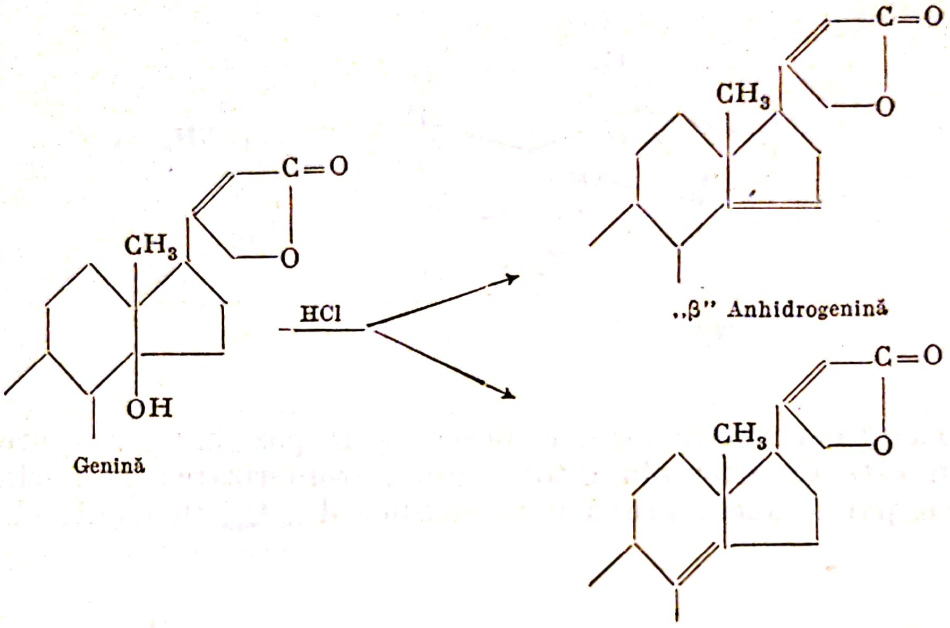
Acțiunea alcaliilor, în soluție metanolică, asupra bufadienolidelor are ca urmare deschiderea inelului lactonic cu formarea unui ester-enol, care nu poate fi separat în stare pură prin cristalizare, deoarece se transformă în esterul izogeninei, conform reacției


C=O
O
CH3
OH
KOH
metanolic
COOCH3
CHOH
CH3
OH
COOCH3
CH3
CH
O

Bufadienolidă Ester-enol Esterul izogeninei

Acțiunea acizilor asupra geninelor. Acizii transformă geninele în mono-, di- sau trianhidrogenine, după numărul grupărilor hidroxilice existente.

Prin eliminarea grupării hidroxilice din C_{14} rezultă 14,15-anhidrogenine („β“-anhidro) sau 8,14-anhidrogenine („α“-anhidro), conform reacției



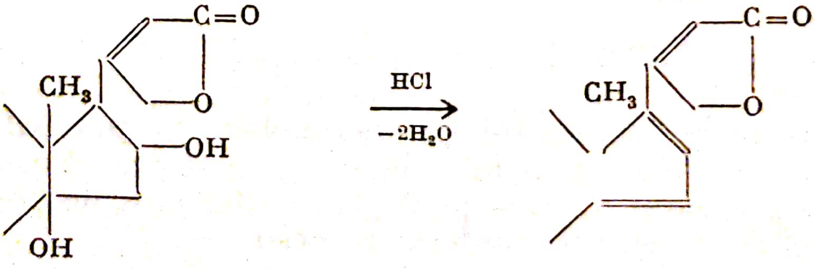
Genină

„β" Anhidrogenină

„α" Anhidrogenină

Se pare că există un echilibru între formele „α“-anhidro și „β“-anhidro (H. M. Cardwell și S. Smith, 1954).

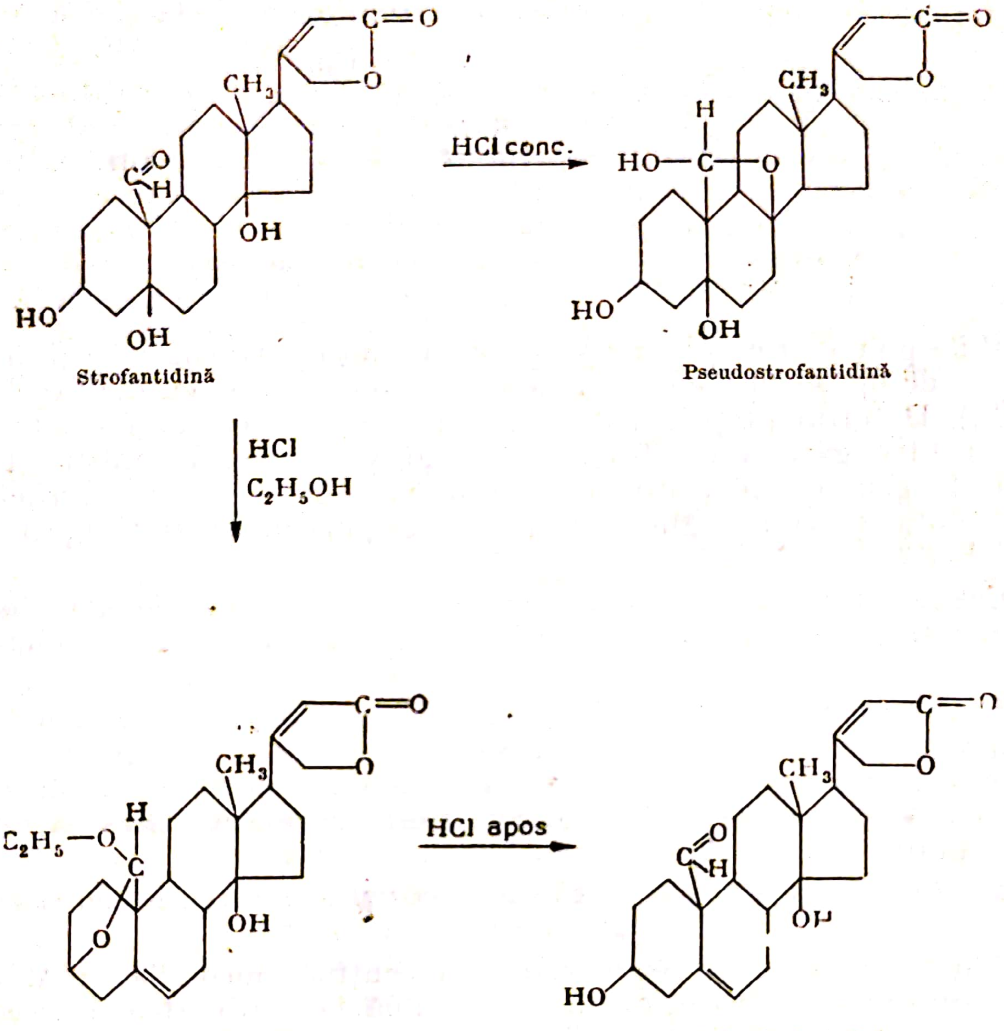
Cînd în molecula geninei mai sînt și alte grupări hidroxilice, de exemplu în C_5 sau C_{16}, are loc și eliminarea acestora. Gitoxigenina se transformă sub acțiunea HCl concentrat în dianhidrogenină (A. Windaus, 1925; T. Reichstein, 1952)



Gitoxigenină

Dianhidrogitoxigenină

Strofantidina și alte genine, care au la C_{10} o grupare aldehidică, se izomerizează sub acțiunea HCl concentrat în pseudostrofantidină respectiv pseudogenine. Izomerizarea constă în formarea unui ciclu lactolic cu participarea grupării aldehidice de la C_{10} și a grupării hidroxilice de la C_{14}. Dacă strofantidina se tratează cu HCl etanolic, are loc eliminarea grupării hidroxilice de la C_5 cu formarea dublei legături 5,6, precum și formarea unui acetal la gruparea aldehidică de la C_{10} cu participarea grupării hidroxilice de la C_3 şi a unei molecule de etanol. Anhidroetilalul rezultat se transformă prin hidroliză acidă în anhidrostrofantidină:



Strofantidină

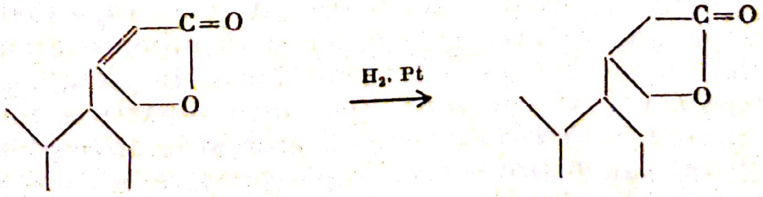
Pseudostrofantidină

Anhidrostrofantidinetilal

Anhidrostrofantidină

Strofantidina şi glicozizii ei se autooxidează repede cu formarea în C_{19} a unei grupări carboxilice (J. Binkert şi colab., 1962).

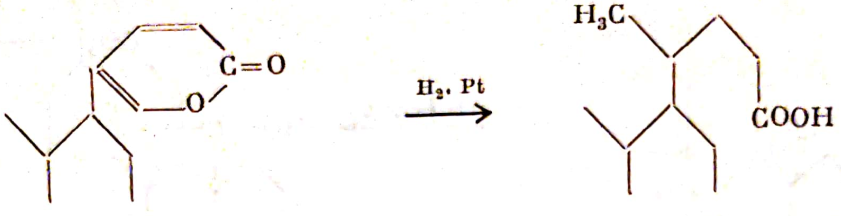
Hidrogenarea. Hidrogenarea catalitică duce la saturarea ciclului lactonic. Cardenolidele se transformă deci în dihidrocardenolide, care nu mai dau reacţia Legal şi nu mai manifestă caracter reducător faţă de reactivul Tollens



Cardenolidă

Dihidrocardenolidă

La hidrogenarea bufadienolidelor se petrece pe lîngă saturarea celor două duble legături și ruperea ciclului lactonic, rezultînd catena caracteristică acizilor biliari



Bufadienolidă   Acid biliar

Răspîndire și reprezentanți. Glicozizii cardiotonici se găsesc de obicei împreună cu saponine steroidice și cu digitanol glicozizi (C_{21}). Datorită proprietăților cardiotonice s-au cercetat foarte multe plante pentru găsirea de droguri cît mai valoroase. În tabela 14 sînt prezentate geninele identificate pînă în prezent și a căror structură a fost stabilită, precum și glicozizii nativi sau glicozizii rezultați prin hidroliză parțială.

Cei mai importanți glicozizi se găsesc în *Digitalis lanata*, *Digitalis purpurea* și în *Strophanthus kombé*, ca glicozizi ai cardenolidelor și în *Scilla maritima*, ca glicozizi ai bufadienolidelor.

Din *Digitalis lanata* și *D. purpurea* s-au izolat glicozizi nativi de tip lanatozid, numiți și digilanide, care se deosebesc prin geninele participante, prin a căror hidroliză parțială rezultă glicozizi mai simpli. Pentru separarea acestor complecși de glicozizi este necesară aplicarea metodei cromatografice (A. Stoll și colab., 1951).

În *Strophanthus kombé* se găsesc glicozizi ai strofantidinei și ouabaigeniei.

Varietatea albă de *Scilla maritima* conține glucoscilaren A, prin a cărui hidroliză (v. p. 1020) rezultă scilaridină, iar varietatea roșie conține sciliglaucozid, care este un α-D-glucozid al sciliglaucozidinei. Aceeași genină a fost găsită ca β-D-glucozid, numit altozid, în *Urginea altissima* (H. Lichti și A. Wartburg, 1960). Sciliglaucozidul și altozidul reprezintă prima pereche de glicozizi anomeri găsită în natură.

PRINCIPII DE EXTRAGERE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Materialul vegetal uscat și fin mărunțit se extrage mai întîi cu eter sau hexan pentru îndepărtarea grăsimilor și rășinilor și apoi cu metanol. Extractul metanolic se tratează cu acetat bazic de plumb, care precipită saponinele. Purificarea se continuă apoi prin repartiție între cloroform și apă sau metanol. În vederea separării cromatografice glicozizii cardiotonici se acetilează sau benzoilează. După separare, glicozizii pot fi regenerați cu carbonat acid de potasiu (A. Stoll, 1937; T. Reichstein, 1942).

Ca material adsorbant se folosește oxidul de aluminiu sau silicagelul (A. Stoll, 1951). Se poate aplica și cromatografia pe hîrtie (T. Reichstein, 1951, 1954).

Izolarea glicozizilor nativi necesită metode speciale de extragere (A. Stoll, 1933—1935).

Identificarea se bazează pe o serie de reacții de culoare care se datoresc fie geninei fie glucidei „rare", cum sînt :

Reacția Legal (1883). La tratarea substanței solvite în piridină cu nitroprusiat de sodiu și hidroxid alcalin apare o colorație roșie în prezența cardenolidelor libere sau ca glicozizi. Reacția poate fi folosită și în cromatografia pe hîrtie pentru revelarea petelor.

Reacția Keller-Kiliani (1895, 1898). Soluția în acid acetic a substanței de cercetat, care conține puțină clorură ferică, se tratează cu acid sulfuric concentrat. Colorarea în albastru a stratului acetic indică participarea unei 2-desoxiglucide la construcția glicozidului.

Alte reacții de culoare sînt : reacția Raymond (1936—1939), reacția Rosenheim (1929), reacția Schaltegger (1946) etc.

Dozarea glicozizilor cardiotonici este o problemă dificilă. Metoda testelor cu animale permite determinarea toxicității unui drog sau extract. Dar toxicitatea pentru animale nu corespunde întru totul cu acțiunea cardiotonică pentru om. Problema dozării chimice este o problemă încă incomplet rezolvată. Toate reacțiile de culoare întrebuințate pentru identificarea glicozizilor cardiotonici s-au adaptat pentru determinări colorimetrice (T. Canbäck, 1947/1949 ; F. K. Bell și J. C. Krantz, 1945—1950 ; E. L. Pratt, 1952 ; R. Richter, 1954 ; D. H. E. Tattje, 1954). S-au folosit și metode polarografice aplicabile la glicozizi ale căror genine au grupare aldehidică (Yu. V. Shostenko și I. Ya. Uralova, 1949 ; P. Zuman și F. Šantavý, 1952/1953).

Metodele chimice enumerate mai sus dau rezultate reproductibile numai pe preparate farmaceutice cu un singur glicozid. Pentru amestecuri nu sînt utilizabile. Deocamdată problema dozării din plante și droguri necesită izolarea pe cale preparativă, cu separarea diferiților glicozizi din amestec folosind metodele cromatografice, cu toate posibilitățile lor largi de adaptare la diferitele situații care se prezintă (A. Stoll și diferiți colab., 1951 ; C. H. Hassall și S. L. Martin, 1951).

UTILIZĂRI PRACTICE

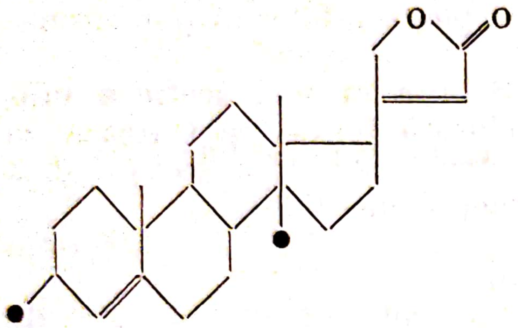
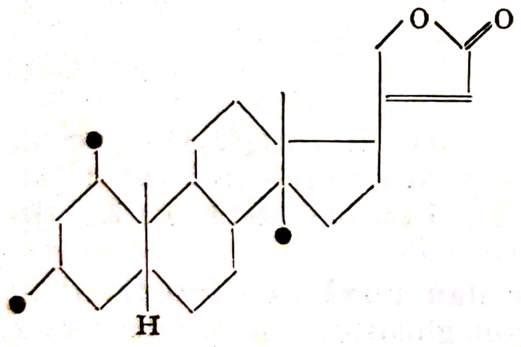
Glicozizii cardiotonici găsesc, datorită acțiunii lor fiziologice arătate mai sus o largă utilizare în terapeutică.

SAPONINE

Saponinele reprezintă o grupă importantă de glicozizi, care au proprietatea de a forma spumă abundentă și persistentă și de a emulsiona grăsimile datorită proprietăților tensioactive ; totodată sînt deosebit

Tabela

Glicozizi

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Acofriozigenină (Acofriozid-L-aglicon) 		Acofriozid-L: acofriozigenină + L-acofrioză
Acovenozigenină A 	plăci groase din metanol p.t. (desc.) 295°—298°C $[\alpha]_D^{17}$ + 2,3° (metanol)	Acovenozid A (venenatin): acovenozigenină A + L-acovenoză
		Acovenozid B 1-mono-O-acetil-acovenozid A
		Acovenozid C: Acovenozigenină A + L-acovenoză și 2 mol D-glucoză (legate ca gentiobioză la C_2 sau C_4 al acovenozei)

14

cardiotonici

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
prisme din metanol p.t. 248–253 °C $[\alpha]_D^{17} -54°$ (metanol)	*Acokanthera friesiorum* (seminţe)	T. Reichstein şi colab. (1954)
plăcuţe subţiri din metanol p.t. 222–225 °C $[\alpha]_D^{16} -65°$ (acetonă)	*Acokanthera venenata*, *longiflora*, (scoarţă şi lemn), *friesiorum* şi *oppositifolia* (seminţe)	T. Reichstein şi colab. (1950–1954); L. E. Codd (1961)
p.t. 251–253 °C $[\alpha]_D -71{,}4°$ (dioxan)	*Acokanthera oppositifolia*	J. Emo şi T. Reichstein (1950)
pulbere fină din metanol + acetonă p.t. 201–202 °C $[\alpha]_D^{19} -63°$ (metanol)	*Acokanthera venenata*	K. Mohr şi T. Reichstein (1951); P. Hauschild-Rogat şi colab. (1962)

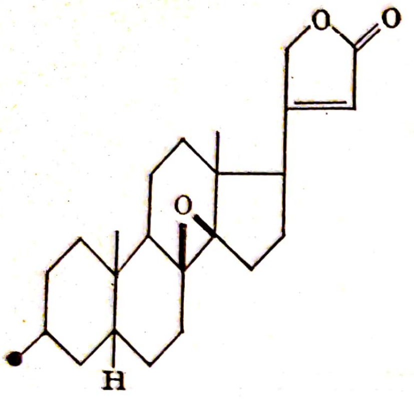
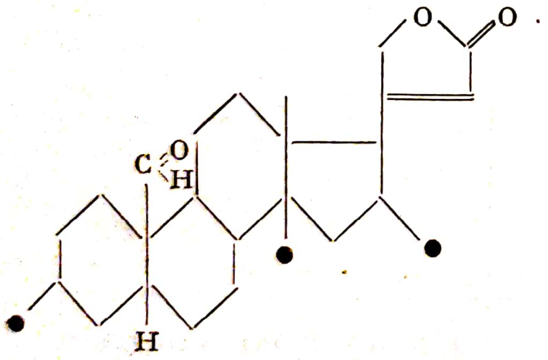
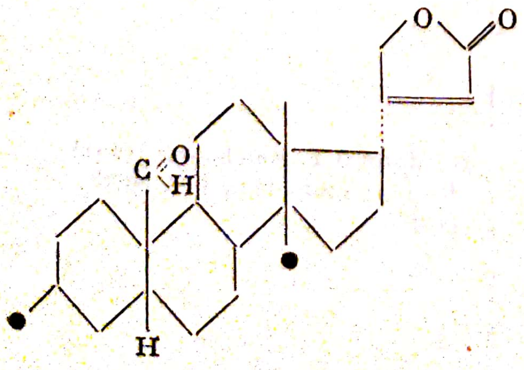
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Adinerigenină 	prisme din acetat de etil p.t. 238–242 °C $[\alpha]_D^{18}$ −18° (piridină)	Adinerină : adinerigenină + D-diginoză (nu are acțiune cardiotonică)
Adonitoxigenină 	cristale din acetonă + eter p.t. 172–178 °C	Adonitoxină : adonitoxigenină + L-ramnoză
Alo-glaucotoxigenină 	prisme din etanol diluat p.t. (desc.) 235–236°C $[\alpha]_D^{20}$ +27° (metanol)	

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
tăblițe din etanol p.t. 234°C $[\alpha]_D^{18}+7,5°$ (piridină)	*Nerium oleander odorum* (frunze),	W. Neumann (1937) ; R. Tschesche și colab. (1938—55) ; H.M.E. Cardwell și S. Smith (1954) ; T. Takemoto și K. Kometani (1955) ; P. S. Janiak și colab. (1963).
cristale ascuțite din etanol absolut p.t. (desc.) 262—263°C $[\alpha]_D-27°$ (metanol)	*Adonis vernalis*	H. Rosenmund și T. Reichstein (1942) ; A. Katz și T. Reichstein (1947) ; R. Tschesche și R. Peterson (1953) ; J. Pitra și Z. Čekan (1961)
	Coronilla glauca (semințe)	A. Stoll și colab. (1949)

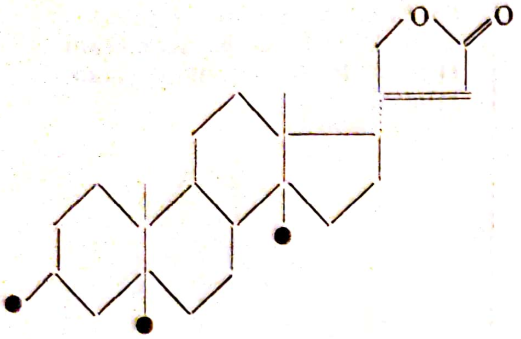
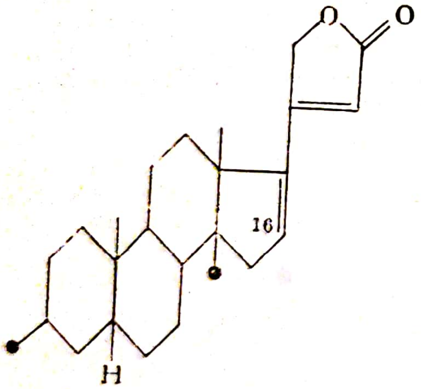
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Alo-periplogenină 	prisme din metanol + eter p.t. (desc.) 220—250°C $[\alpha]_D^{20}$ +40,6° (metanol)	Alo-emicimarină : alo-periplogenină + D-digitaloză
		Alo-periplocimarină : alo-periplogenină + D-cimaroză
16-Anhidro-gitoxigenină 	foițe din metanol + eter p.t. 227—235 °C $[\alpha]_D^{15}$ +93° (metanol)	16-Anhidro-digitalinum verum : 16-anhidro-gitoxigenină +D-digitaloză și D-glucoză
		16-Anhidro-strospezid : 16-anhidro-gitoxigenină + D-digitaloză
		16-Desacetil-16-anhidro criptograndozid A : 16-anhidro-gitoxigenină + D-sarmentoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
ace din etanol + eter p.t. 160—162 °C şi 260—263°C $[\alpha]_D^{16}+28°$ (metanol)	*Strophanthuseminii kombé* (seminţe),	W. A. Jacobs şi N. M. Bigelow (1933); A. Katz şi T. Reichstein (1945); P. Speiser şi T. Reichstein (1947)
cristale din metanol + eter p.t. 128—131°C $[\alpha]_D^{16}+48,3°$ (metanol)	*Strophantus kombé* (seminţe)	A. Katz şi T. Reichstein (1945)
monoacetatul ace din metanol + eter p.t. 284—289 °C $[\alpha]_D^{20}-11,2°$ (piridină)	*Adenium honghel* (tulpină)	A. Hunger şi T. Reichstein (1950)
plăcuţe din metanol diluat p.t. 242—246 °C $[\alpha]_D^{18}+69,4°$ (metanol)	*Adenium multiflorum* (seminţe), *Strophanthus boivinii* (seminţe)	A. Hunger şi T. Reichstein (1950); O. Schindler şi T. Reichstein (1952)
granule din acetonă + eter p.t. 230—232 °C $[\alpha]_D^{21}+53°$ (metanol)	*Cryptostegia grandiflora*	A. Aebi şi T. Reichstein (1950)

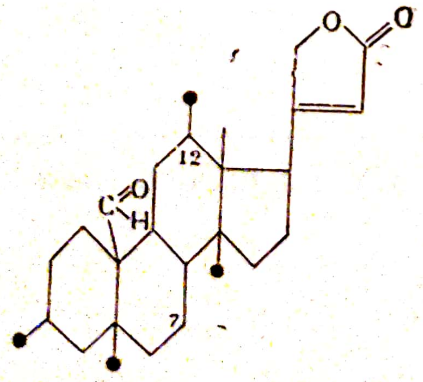
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		16-Desacetil-16-anhidro-criptograndozid B : 16-anhidro-gitoxigenină + D-sarmentoză + D-glucoză
		16-Desacetil-16-anhidro-honghelozid A : 16-anhidro-gitoxigenină + D-cimaroză
		16-Desacetil-16-anhidro-oleandrină : 16-anhidro-gitoxigenină + + L-oleandroză
Antiarigenină 	ace din acetonă + eter p.t. (desc.) 242—248°C $[\alpha]_D^{23}$ +42,3° (metanol)	α-Antiarină : antiarigenină + antiaroză
		β-Antiarină : antiarigenină + L-ramnoză

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
druze din metanol + eter p.t. 198—202 °C $[\alpha]_D^{23}$ +28° (metanol)	*Cryptostegia grandiflora* (frunze)	A. Aebi și T. Reichstein (1950)
ace din metanol + apă, p.t. 206—212 °C $[\alpha]_D^{16}$ +74,8° (metanol)	*Adenium multiflorum* (semințe)	A. Hunger și T. Reichstein (1950)
prisme din metanol + apă p.t. 224—230 °C $[\alpha]_D^{21}$ +20° (metanol)	*Urechites lutea* (frunze)	A. Hunger (1951)
foițe din apă p.t. 242—247 °C $[\alpha]_D^{17}$ —4° (metanol)	*Antiaris toxicaria* (suc lăptos)	H. Kiliani (1896); T. Reichstein și colab. (1948, 1962)
ace din metanol + apă p.t. (desc.) 240—245°C $[\alpha]_D^{20}$ +2,2° (metanol și apă 1 : 1)	*Antiaris toxicaria*	H. Kiliani (1910, 1913); T. Reichstein și colab. (1955, 1962); C. Juslén și colab. (1962)

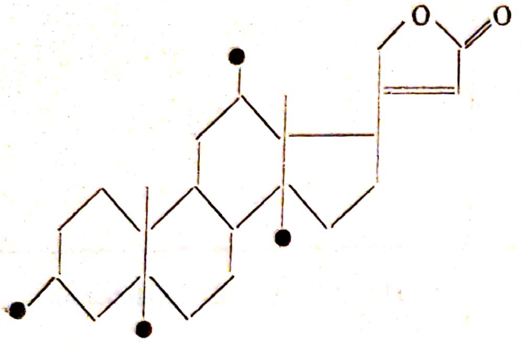
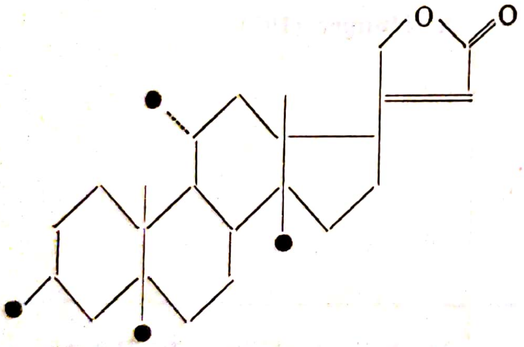
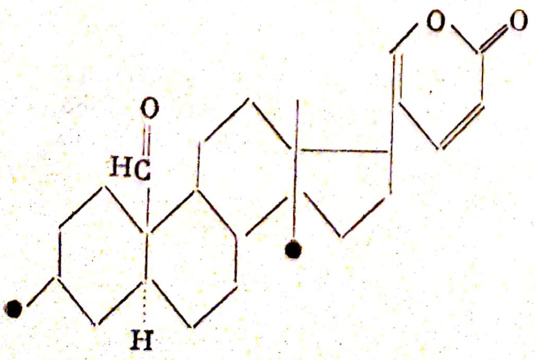
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	**Proprietăți fizice**	**Denumirea și produșii de hidroliză**
Antiogenină 	p.t. 250—255°C $[\alpha]_D + 34{,}7°$ (metanol)	α-Antiozid : antiogenină + D-gulometiloză β-Antiozid : antiogenină + L-ramnoză
Bipindogenină 	p.t. 238—243 °C $[\alpha]_D + 30{,}2$	
Bovogenină A 	Cristale din metanol p.t. 247—262 °C $[\alpha]_D^{22}$ 0° (metanol)	Bovozid A : bovogenină A + + L-tevetoză Bovozid D ($C_{31}H_{44}O_{10}$)

Tabela 14 (continuare)

zidul Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 242—247 °C $[\alpha]_D$ −6,5° (metanol)	*Antiaris toxicaria*	T. Reichstein și colab. (1955—1962)
p.t. 192—202°C $[\alpha]_D$ −15,3° (metanol)	*Antiaris toxicaria*	T. Reichstein și colab. (1955—1962)
	Strophanthus sarmentosus	B. Fechtig și colab. (1960)
forma stabilă: p.t. 200—230°C (desc.) forma labilă: p.t. 240—245 °C (desc.) $[\alpha]_D^{15}$ +73° (metanol)	*Bowiea volubilis, kilimandscharica*	A. Katz (1950—1957)
p.t. 284—290 °C	*Bowiea volubilis*	A. Katz (1953)

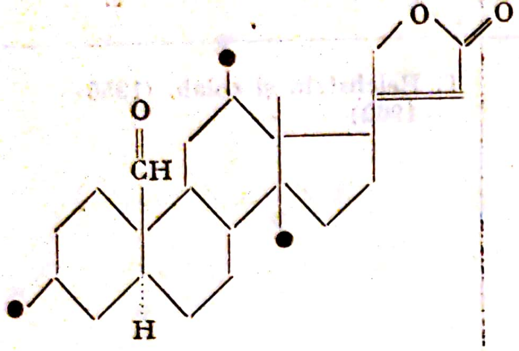
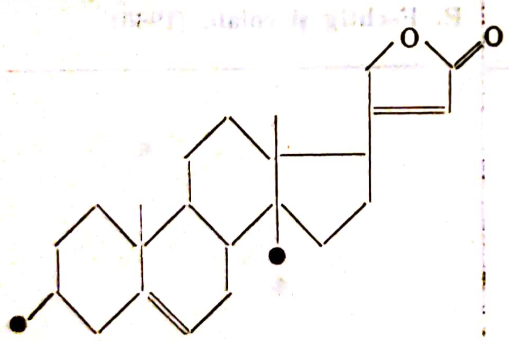
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea şi formula chimică	Proprietăţi fizice	Denumirea şi produşii de hidroliză
Calotropagenină 	p.t. 238—250 °C	**Calactina**
Canarigenină 	cristale din acetonă p.t. 207—208 °C	**Canariglicozid A, glucida nedeterminată**
		Canariboivinozid : canarigenină + boivinoză
		Canaridigitoxozid : canarigenină + digitoxoză

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 270–272 °C $[\alpha]_D + 70,4°$	*Calotropis procera, Perygularia extensa*	G. Hesse şi colab. (1936, 1957, 1959); C. A. Hassal şi K. Reyle (1956); O. P. Mittal şi colab. (1962)
ace din metanol diluat p.t. 241–242 °C $[\alpha]_D - 68°$ (piridină)	*Digitalis canariensis* (frunze)	A. Gonzáles şi R. Calero (1955, 1956)
p.t. 192–196 °C $[\alpha]_D^{21} - 10°$ (cloroform)	*Digitalis canariensis* (frunze)	R. Tschesche şi colab. (1963)
p.t. 174–177 °C $[\alpha]_D^{21} - 12°$ (cloroform)	*Digitalis canariensis* (frunze)	R. Tschesche şi colab. (1963)

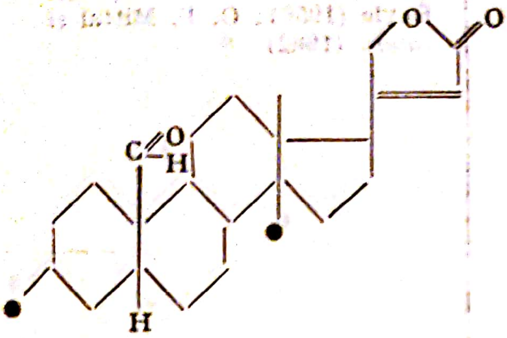
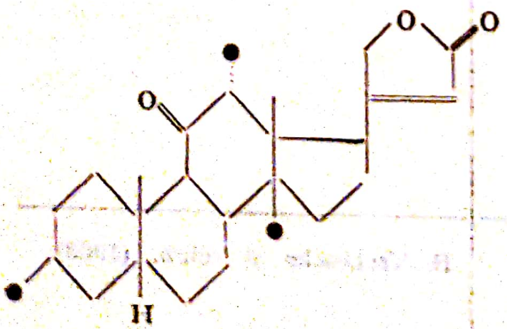
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Canogenină 		Apocanozid : canogenină + D-cimaroză
		Canodioxozid : canogenină + D-digitoxoză
		Cinocanozid : canogenină + L-oleandroză
		Malalozid : canogenină + L-ramnoză
		Peruvozid : canogenină + D-tevetoză
		Teventina A : canogenină + D-tevetoză + 2 mol D-glucoză
Caudogenină 	ace fine din metanol + eter p.t. (desc.) 213—220°C $[\alpha]_D^{16} -82°$ (metanol)	Caudozid : caudogenină + L-oleandroză (legătură α-glicozidică)

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 122—132 °C $[\alpha]^{20}_{D}$ —7,9° (metanol)	*Apocynum cannabium* (rizom)	T. Golab și colab. (1959)
p.t. 208—216 °C $[\alpha]_{D}$ —7,1° (cloroform)	*Pachycarpus districtus*	T. Golab și colab. (1960)
p.t. 166—176 °C $[\alpha]^{20}_{D}$ —44,3° (metanol)	*Apocynum cannabium* (rizom)	T. Golab și colab. (1959)
p.t. 220—230 °C $[\alpha]_{D}$ —44,2° (metanol)	*Antiaris toxicaria*	W. Wehrli (1962)
p.t. 161—164 °C	*Thevetia nereifolia, Cerbera odolam*	R. Bloch și colab. (1960)
p.t. 208—210 °C	*Thevetia nereifolia, Cerbera odolam*	R. Bloch și colab. (1960)
foițe sau ace din metanol p.t. 249—252 °C $[\alpha]^{18}_{D}$ —100° (metanol)	*Strophanthus divaricatus, caudatus* și *wightianus*	O. Schindler și T. Reichstein (1953, 1954); O. Renkonen și colab (1959); S. Rangaswami și colab. (1953)

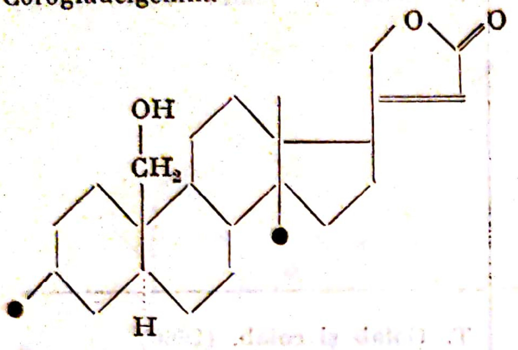
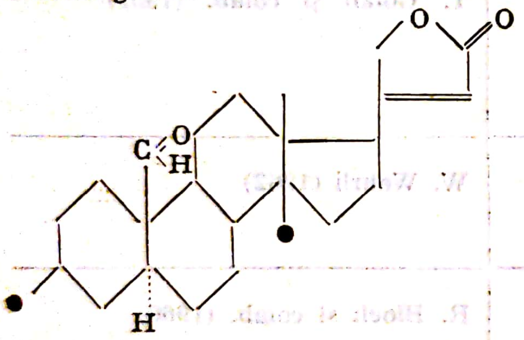
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Coroglaucigenină 	plăcuțe din etanol diluat p.t. 244—248°C $[\alpha]_D+24°$ (metanol)	
		Coroglaucigeninramnozid
		Frugozid : coroglaucigenină + D-alometiloză
Corotoxigenină 	ace din metanol + eter p.t. 216—225 °C $[\alpha]_D^{20}+43°$ (metanol)	Boistrozid : corotoxigenină + D-digitoxoză
		Corotoxigeninramnozid
		Cristiozid : corotoxigenină + D-digitaloză
		Gofruzid : corotoxigenină + D-alometiloză
		Milozid : corotoxigenină + D-cimaroză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
	Coronilla glauca (semințe), *Pergularia extensa*	A. Stoll și colab. (1949); O. P. Mittal și colab. (1962)
p.t. 231—235 °C $[\alpha]_D -38,1°$ (metanol)	*Mallotus philippinensis* (semințe)	K. D. Roberts și colab. (1963)
ace lungi din metanol + apă p.t. 160—170 °C și 237—242°C $[\alpha]_D^{21} -17,4°$ (metanol)	*Gomphocarpus fructicosus* (semințe), *Xysmalobium undulatum* (semințe)	A. Hunger și T. Reichstein (1952); H. R. Urscheler și Ch. Tamm (1955)
prisme din acetonă + eter p.t. 213—219 °C $[\alpha]_D + 5,1°$ (metanol)	*Strophanthus boivinii* (semințe)	O. Schindler și T. Reichstein (1952)
p.t. 210—217 °C $[\alpha]_D -18,8°$ (metanol)	*Mallotus philippinensis* (semințe)	R. D. Roberts și colab. (1963)
ace din metanol + eter p.t. 210—214 °C (desc.) $[\alpha]_D^{16} +13,8°$ (metanol)	*Strophanthus speciosus* și *boivininii*	J. V. Euw și T. Reichstein (1950); O. Schindler și T. Reichstein (1952/53)
prisme din metanol + eter p.t. 250—257 °C $[\alpha]_D^{17} +5,1°$ (metanol)	*Gomphocarpus fructicosus*	A. Hunger și R. Reichstein (1952)
foițe din acetonă + eter, p.t. 142—146 °C $[\alpha]_D^{17} 1,4°$ (metanol)	*Strophanthus boivinii*	O. Schindler și T. Reichstein (1952)

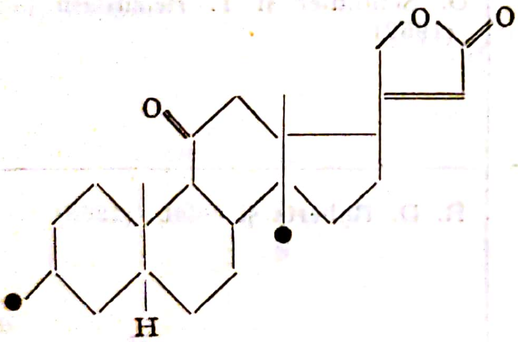
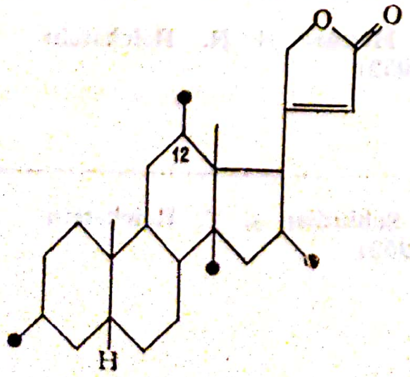
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea şi formula chimică	Proprietăţi fizice	Denumirea şi produşii de hidroliză
		Pauliozid: corotoxigenină + D-sarmentoză
		Strobozid: corotoxigenină + D-boivinoză
Desarogenină (11-Dehidrosarmentogenină) 	bastonaşe din acetonă p.t. 252—253 °C $[\alpha]_D^{19}$ +11° (metanol)	Desarozid (11-dehidrosarnovid): desarogenină + D-digitaloză
Difugenină (14-Monoanhidrostrofantidina)	p.t. 186—188 °C $[\alpha]_D^{20}$ +5,4° (metanol)	
Diginatigenină  poziţia grupării OH din 12 nu este dovedită	cristale din apă p.t. 157°C	Diginatozid (diginatină): diginatigenină + 3mol D-digitoxoză Lanatozid D. (v. p. 1019)

Tabela 14 (*continuare*)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
ace din acetonă + eter p.t. 203—205 °C $[\alpha]_D^{19}$ −10,1° (metanol)	*Strophanthus boivinii*	O. Schindler şi T. Reichstein (1952)
ace scurte din metanol + eter p.t. 204—206 °C $[\alpha]_D^{19}$ −13,5°	*Strophanthus boivinii*	O. Schindler şi T. Reichstein (1952)
ace din metanol p.t. 250—268°C $[\alpha]_D$ −10,7° (cloroform) $[\alpha]_D$ +6° (metanol)	*Strophanthus vanderijstii*	H. Lichti şi colab. (1956)
	Erysimum diffusum	G. K. Makaricev şi N. K. Abubakirov (1962)
ace din etanol diluat p.t. 234°C $[\alpha]_D^{27}$ +23,7° (metanol)	*Digitalis lanata* (frunze)	J. E. Murphy (1955); E. Angliker şi colab. (1957); O. Okada şi colab. (1960)
	Digitalis lanata	A. Maschera (1960)

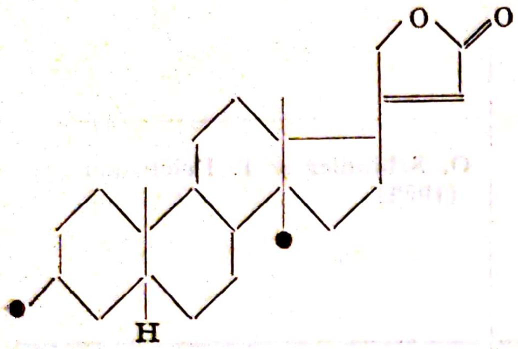
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Digitoxigenină (Tevetigenină, Cerberigenină, Evonogenină) 	prisme din etanol diluat p.t. 236—256 °C $[\alpha]_D^{18}$ +18,5° (metanol)	Digistrozid : digitoxigenină + D-sarmentoză
		Digitoxină (digitalina lui Nativelle) : digitoxigenină + 3 mol. D-digitoxoză
		Digitoxigenin glucometilozid
		Acetildigitoxină : gruparea acetil este fixată pe restul de digitoxoză final
		Beaumontozid : digitoxigenină + L-oleandroză
		Echujină : digitoxigenină + D-cimaroză + 2 mol D-glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
foițe din acetonă + eter p.t. 173–175 °C și 211–212°C	*Strophanthus vanderijstii*	H. Lichti și colab. (1956)
tăblițe lungi din cloroform + eter p.t. 236–276 °C cristale din alcool diluat p.t. 233–236 °C $[\alpha]_D^{20}$ +17° (metanol + 5 % etanol)	*Digitalis purpurea* (frunze)	Nativelle (1869); H. Kiliani (1895) A. Vindaus și C. Freese (1925); V. Hasenfratz (1931)
p.t. 225–230°C $[\alpha]_D^{20}$ –5,2° ± 4° (cloroform)	*Digitalis canariensis*	R. Rees și colab. (1961)
ace sau prisme din metanol p.t. (desc.) 221–224°C $[\alpha]_D^{20}$ +26,3° (metanol)	*Digitalis ferruginea* și *orientalis* (frunze)	A. Stoll și J. Renz (1952); R. M. Appel și O. Gisvold (1954); D. H. Gregg și O. Gisvold (1954)
p.t. 202–203°C $[\alpha]_D$ –32,5° (cloroform)	*Beaumontia grandiflora*	A. F. Krasso și colab. (1963)
foițe din acetonă p.t. 165–172 °C $[\alpha]_D^{20}$ –6,5° (metanol)	*Adenium boehmianum* (suc lăptos) și *lugardii*	R. Boehm (1890); J. C. Hess și colab. (1952); P. R. Striebel și colab. (1955)

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Evomonozid : digitoxigenină + L-ramnoză
		Evonozid (evotriozid) : digitoxigenină + L-ramnoză + 2 mol D-glucoză
		Gracilozid (odorozid F) : digitoxigenină + D-digitaloză + D-glucoză
		Honghelină : digitoxigenină + D-teyetoză
		Lanatozid A (digilanida A) : digitoxigenină + 3 mol D-digitoxoză + D-glucoză + o grupare acetil la restul de digitoxoză ce se leagă de glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
		Ch. Tamm și J. P. Rosselet (1953)
p.t. 203 °C $[\alpha]_D^{20}$ −35° (metanol)	*Evonymus europaeus* (semințe)	A. Meyrat și T. Reichstein (1948); H. Hauenstein și colab. (1953)
p.t. (desc.) 298—302°C $[\alpha]_D^{25}$ −15° (metanol)	*Nerium odorum* (scoarță), *Strophanthus gracilis*	S. Rangaswami și T. Reichstein (1949); A. Aebi și T. Reichstein (1951); J. P. Rosselet și T. Reichstein (1953)
p.t. 133—136 °C $[\alpha]_D^{18}$ −10,5° (metanol)	*Adenium honghel* (rădăcină)	M. Frèrejacque (1949/1950); K. Reyle și T. Reichstein (1952)
p.t. (desc.) 245—248°C $[\alpha]_D^{20}$ +31,4° (etanol)	*Digitalis lanata* și *ferruginea* (frunze)	A. Stoll și W. Kreis (1933); A. Stoll și J. Renz (1952)

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Neriifolină : digitoxigenină +L-tevetoză
		Acetilneriifolină (Cerberină)
		Odorozid A : digitoxigenină + D-diginoză
		Odorozid D : odorozid A și D-glucoză
		Odorozid H : digitoxigenină +D-digitaloză
		Odorotriozid G-monoacetat : digitoxigenină + D-digitaloză + 2 mol D-glucoză + o grupare acetil la D-digitaloză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 218–225 °C $[\alpha]_D^{28}$ –50° (metanol)	*Thevetia nereifolia* (rădăcină)	N. Ghatak şi G. P. Pendse (1933); M. Frèrejacque (1945, 1947); H. Helfenberger şi T. Reichstein (1948)
p.t. 212–215 °C $[\alpha]_D^{19}$ –82° (metanol)	*Cerbera odollam, Tanghinia venenifera, Thevetia nereifolia* (seminţe)	De Vrij (1864); M. Frèrejacque (1946–1949)
p.t. 183–184 °C şi 198–204° $[\alpha]_D$ –6°C (cloroform)	*Nerium odorum*	S. Rangaswami T. Reichstein (1949)
p.t. 254–262 °C $[\alpha]_D^{15}$ –19,2° (dioxan)	*Nerium odorum*	W. Rittel şi T. Reichstein (1953)
prisme scurte din metanol + eter p.t. 231–238 °C $[\alpha]_D^{20}$ +7° (metanol)	*Strophanthus gracilis, Nerium odorum, Carissa ovata* şi *lanceolata* (rădăcină)	A. Aebi şi T. Reichstein (1951); W. Rittel şi colab. (1953); K. Mohr şi colab. (1954)
ace din apă + + izopropanol p.t. (desc.) 282–284°C $[\alpha]_D^{24}$ –17° (metanol)	*Nerium odorum*	S. Rangaswami şi T. Reichstein (1949); A. Rheiner şi colab. (1952)

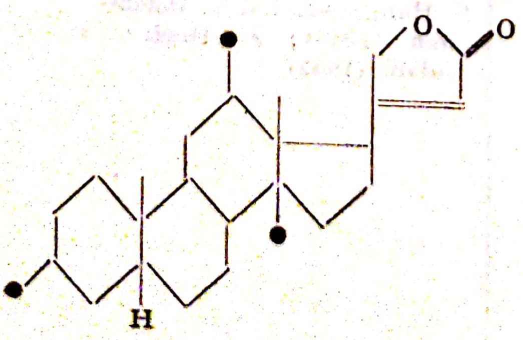
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Purpureaglicozid A (desacetil-digilanid A): digitoxigenină + 3 mol D-digitoxoză + D-glucoză
		Somalină: digitoxigenină + D-cimaroză
		Tevetină B (cerberozid): digitoxigenină + L-tevetoză + 2 mol D-glucoză
		Valichozid: digitoxigenină + L-cimaroză
Digoxigenină (Lanadigigenină) 	prisme din acetat de etil p.t. 220–222 °C $[\alpha]_{D}^{22}+23^{\circ}$ (metanol)	α-Acetildigoxină și β-Acetildigoxină: digoxină + o grupare acetil la restul de digitoxoză final

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. (desc.) 270—280°C $[\alpha]_D^{20}+12°$ (etanol diluat)	*Digitalis purpurea* (frunze și semințe)	A. Stoll și W. Kreis (1933); A. Stoll și colab. (1954); E. Haack și colab. (1956)
ace din metanol absolut p.t. 197+199 °C $[\alpha]_D^{19}+9{,}5°$ (etanol)	*Adenium somalense, honghel* și *lugardii*	M. Hartmann și E. Schlittler (1940); O. Schindler și T. Reichstein (1951); J. C. Hess și T. Reichstein (1953); P. R. Striebel și colab. (1955)
p.t. 193—196 °C $[\alpha]_D^{16}-67°$ (metanol)	*Thevelia nereifolia, Cerbera thevelia* și *odollam*	N. Ghatak (1933); M. Frèrejaque (1947), H. Helfenberger și T. Reichstein (1948), N. Pitchandi (1948), R. Block (1960)
p.t. 193—196 °C $[\alpha]_D\ -65{,}5°$ (cloroform)	*Beaumontia grandiflora*	A. F. Krasso și colab. (1963)
p.t. (desc.) 225—230°C $[\alpha]_D^{20}+18°$ p.t. 258°C $[\alpha]_D^{20}+29{,}5°$ (piridină)	*Digitalis orientalis* și *lanata*	C. Mannich și W. Schneider (1941); S. Rangaswami și colab. (1956)

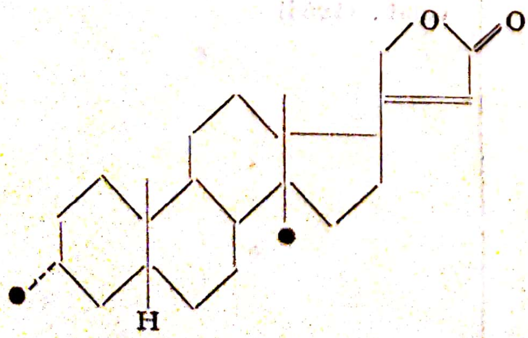
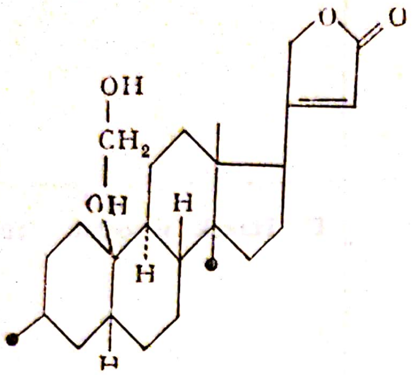
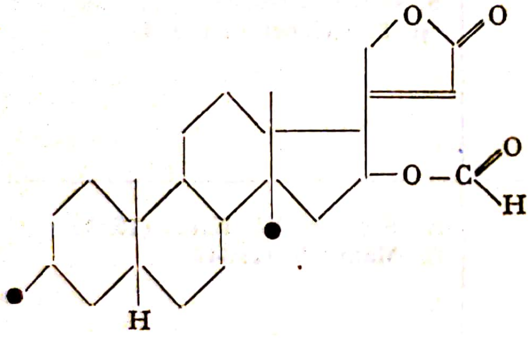
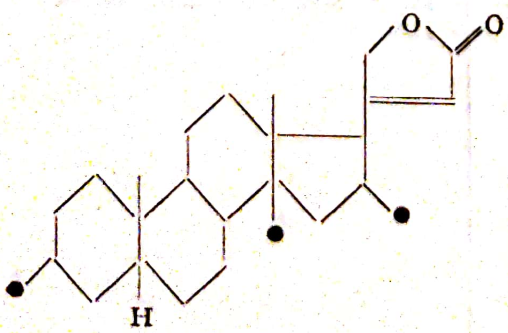
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Digoxigenin-monodigitoxozid: digoxigenină + D-digitoxoză
		Digoxigenin-bisdigitoxozid: digoxigenină + 2 mol. D-digitoxoză
		Digoxină: digoxigenina + 3 mol D-digitoxoză
		Lanatozid C (digilanidă C): digoxigenină + 3 mol. D-digitoxoză glucoză + o grupare acetil fixată la restul de digitoxoză legat de glucoză
3-Epi-digitoxigenină 	p.t. 278–287 °C	

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 212–215 °C	*Digitalis lanata*	E. Haack şi colab. (1957)
p.t. 219–222 °C	*Digitalis lanata*	E. Haack şi colab. (1957)
plăci din etanol diluat p.t. 260–265 °C $[\alpha]+10,5°$ (piridină)	*Digitalis lanata*	S. Smith (1930, 1935); K. Meyer şi T. Reichstein (1953)
prisme lungi din metanol p.t. (desc.) 245–249°C $[\alpha]_D^{20}+33,5°$ (etanol)	*Digitalis lanata*	A. Stoll şi W. Kreis (1933); C. Mannich (1934)
	Pachycarpus schinzianus	W. Schmid şi colab. (1959); H. P. Sigg şi colab. (1953, 1956)

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Ericordigenină (Carinogenol) 	pt. 236–237 °C $[\alpha]_D +29{,}2^\circ$	Ericordină : Ericordigenină D-gulometiloză
		Desglucoericordină
Gitaloxigenină 		Gitaloxină (16-formilgitoxină) : gitaloxigenină + 3 mol. D-digitoxoză
		Glucoverodoxină : gitaloxigenină + D-digitaloză + D-glucoză
		Lanatozid E : gitaloxigenină+2 mol. D-digitoxoză + acetildigitoxoză + D-glucoză
		Verodoxină : gitaloxigenină + D-digitaloză
Gitoxigenină (Anhidrogitaligenină, Bigitaligenină) 	foițe din metanol diluat p.t. 224–225 °C $[\alpha]^{20}_D +34{,}5^\circ$ (metanol)	Gitoxină (anhidrogitalină, bigitalina lui Kraft) : gitoxigenină + 3 mol D-digitoxoză
		Desacetiloleandrină : gitoxigenină + L-oleandroză

Tabelul 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 189–192°C anhidră 201–203°C $[\alpha]_D$ −25,4° (etanol)	*Erysimum cheiranthoides*	N. F. Macarenici și colab. (1961, 1962)
p.t. 162–164 °C $[\alpha]_D$ −21,12° (metanol)		
p.t. 250–253 °C $[\alpha]_D^{20}$ −7° (piridină)	*Digitalis purpurea* (frunze)	E. Haack și colab. (1955, 1956)
	Digitalis purpurea (semințe)	E. Haack și colab. (1956)
ace, crist. din metanol+apă p.t. 209–215 °C	*Digitalis lanata*	A. Angliker și colab. (1958)
p.t. 197–198 °C	*Digitalis purpurea* (frunze și semințe)	E. Haack și colab. (1956)
prisme din etanol diluat p.t. (desc.) 282–285°C $[\alpha]_D$+22° (cloroform + etanol 1 : 1)	*Digitalis purpurea* (frunze, semințe) și *lanata* (frunze)	F. Kraft (1911); A. Windaus și G. Schwarte (1925); D. Sato și colab. (1956); S. Smith (1931)
foițe din etanol p.t. 238–240 °C $[\alpha]_D^{18}$ −25° (metanol)	*Nerium oleander* (frunze)	W. Neumann (1937)

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Digitalinum verum: gitoxigenină + D-digitaloză + D-glucoză
		Gitorină: gitoxigenină + D-glucoză
		Gitostină: gitoxigenină + 2 mol D-glucoză + D-digitaloză
		Glucogitofucozid: gitoxigenină + D-glucoză + + fucoză
		Lanatozid B (digilanidă B): gitoxigenină + 3 mol D-digitoxoză + D-glucoză + o grupare acetil fixată la restul de digitoxoză legat de glucoză
		Neogitostină: gitoxigenină + gentiobioză
		Oridigină: gitoxigenină + D-glucoză + 2-desoxi-metil-pentoză

Tabelul 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 241–246 °C $[\alpha]_D^{20}$+1,5° (metanol)	*Digitalis purpurea* (seminţe) şi *orientalis*, *Cryptostegia grandiflora* (frunze)	H. Kiliani (1892); A. Windaus (1925–1928); C. Mannich şi W. Schneider (1941); A. Aebi şi T. Reichstein (1950); D. Sato şi colab. (1955); M. Ishidate şi colab. (1954)
p.t. 205–212 °C $[\alpha]_D^{20}$ +7° (metanol)	*Digitalis lanata* şi *purpurea* (frunze)	R. Tschesche şi colab. (1952); M. Okada (1954)
hidratul p.t. 252–254°C nonaacetatul p.t. 163–164 °C $[\alpha]_D^{21}$–16,5° (cloroform)	*Digitalis purpurea*	O. Okano (1957, 1958)
heptaacetatul p.t. 153–154 °C $[\alpha]_D^{20}$–2°(±2°) (metanol)	*Digitalis lanata* (frunze)	R. Tschesche şi G. Grimmer (1955)
prisme lungi din metanol p.t. (desc.) 245–248°C $[\alpha]_D^{20}$+36,7° (etanol)	*Digitalis lanata* şi *purpurea* (frunze)	R. Tschesche şi colab. (1952) M. Okada (1954)
monoacetat-hidratul p.t. 249–252 °C $[\alpha]_D^{24}$–14,2±3° (metanol)	*Digitalis purpurea*	O. Okano (1957, 1958)
p.t. (desc.) 253°C $[\alpha]_D^{20}$+12,5° (metanol)	*Digitalis orientalis* (frunze)	C. Mannich şi W. Schneider (1941)

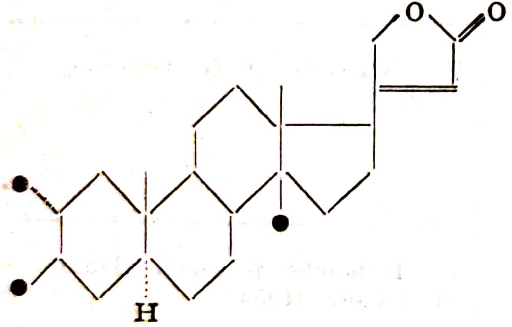
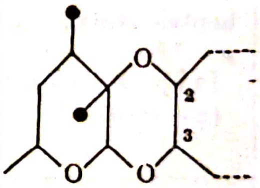
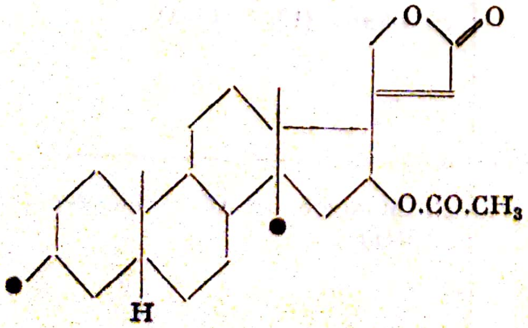
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	**Proprietăți fizice**	**Denumirea și produșii de hidroliză**
		Purpurea glicozid B (desacetildigilanidă B): gitoxigenină +3 mol D-digitoxoză + + D-glucoză
		Strospezid (desglucodigitalinum verum): gitoxigenină + D-digitaloză
Gomfogenină 		Gomfozid 
16-Hidroxistrofantidină	p.t. 238—241 °C $[\alpha]_D^{23}$ +52,9° (etanol)	
Oleandrigenină (Monoacetilgitoxigenină) 	ace din etanol diluat p.t. 223—225°C $[\alpha]_D^{18}$ −8,5° (metanol)	Oleandrină (folinerină): oleandrigenină+L-oleandroză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. (desc.) 240°C $[\alpha]_D^{20} +15{,}5^\circ$ (etanol diluat)	*Digitalis purpurea* (frunze)	A. Stoll și W. Kreiss (1935); M. Okada (1954)
p.t. 248–255°C $[\alpha]_D^{18} +18^\circ$ (metanol)	*Adenium multiflorum* (semințe), *Strophanthus speciosus, boivinii* (semințe), *Digitalis purpurea* și *lanata* (frunze)	A. Hunger și T. Reichstein, (1950–52); O. Schindler și T. Reichstein (1952) D. Sato și colab. (1955); R. Tschesche și G. Grimmer (1955)
	Asclepias fruticosa	T. R. Watson și colab. (1957, 1962)
	Adonis vernalis	J. Pitra și Z. Čekan (1961)
ace din etanol 50 % p.t. 250°C $[\alpha]_D -25^\circ$ (metanol)	*Nerium oleander* și *odorum* (frunze)	Lukomski (1861) O. Schmiedeberg (1883); A. Windaus și K. Westphal (1926); W. Neumann (1937); M. Ishidate și Z. Tamura (1951).

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Beauvalozid : oleandrigenină +L-cimaroză
		Criptograndozid A : oleandrigenină + D-sarmentoză Criptograndozid B : oleandrigenină +D-sarmentoză+ D-glucoză
		Honghelozid A : oleandrigenină+ D-cimaroză
		Honghelozid B : oleandrigenină +D-digitaloză+ D glucoză
		Honghelozid C : oleandrigenină +D-cimaroză + D-glucoză
		Urechitoxină : oleandrigenină +L-oleandroză + D-glucoză
		Rodexină B : oleandrigenină + L-ramnoză Rodexină C : rodexină B + D-glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 223–226 °C $[\alpha]_D$ −80,7° (cloroform)	*Beaumontia grandiflora*	A. F. Krasso și colab. (1963)
p.t. 122–124° C $[\alpha]_D^{17,5}$ −33° metanol $[\alpha]_D^{17}$ −34° (metanol)	*Cryptostegia grandiflora* (frunze)	A. Aebi și T. Reichstein (1950)
p.t. 208–211 °C $[\alpha]_D^{17}$ −14° (metanol)	*Adenium honghel* (tulpină și rădăcină) și *lugardii*	A. Hunger și T. Reichstein (1950); O. Schindler și T. Reichstein (1951); P. R. Striebel și colab. (1955)
	Adenium multiflorum	A. Hunger și T. Reichstein (1950)
p.t. 155–158°C $[\alpha]_D^{18}$ − 9,6° (metanol)	*Adenium honghel*	A. Hunger și T. Reichstein (1950); O. Schindler și T. Reichstein (1951)
p.t. 157–159 °C $[\alpha]_D^{27}$ −58,4° (metanol)	*Urechites suberecta* (frunze)	J. J. Bowrey (1878); C. H. Hassal (1951)
p.t. (desc.) 262°C $[\alpha]_D^{25}$ −39,5° (etanol) p.t. (desc.) 275°C $[\alpha]_D^{18}$ −17,7° (etanol dil.)	*Rhodea japonica* (semințe, frunze și rădăcină)	H. Nawa (1952, 1953, 1958) H. Nawa și M. Uchibayashi (1958)

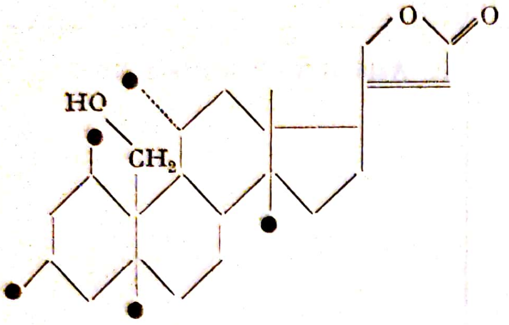
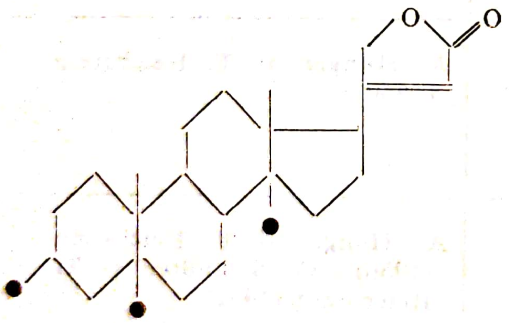
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	**Proprietăți fizice**	**Denumirea și produșii de hidroliză**
Ouabaigenină (g-Strofantidină) 	p.t. 255–256 °C (pt. substanța uscată) $[\alpha]_D^{17}$ +11,3° (apă)	Ouabaină (g-strofantină, acocanterină) : ouabaigenină + L-ramnoză
Periplogenină 	prisme sau plăci din etanol p.t. 135–140 °C 233–235°C $[\alpha]_D^{27}$ +31,5° (etanol)	Emicimarină (e-strofantină) : periplogenină + D-digitaloză
		Ledienozid : periplogenină + D-fucoză
		Periplocozid (periplocina) : periplogenină + D-cimaroză + D-glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
p.t. 185–188 °C $[\alpha]_D^{20}$ −45° (apă)	*Acokanthera ouabaio* (lemn), *abyssinica, friesiorum* şi *schimperi* (coajă şi rădăcină) *Strophanthus glaber* (seminţe),	Arnaud (1888–1889); Fraser şi Tillie (1899); E. S. Faust (1902); H. Muhr şi colab. (1954); Ch. Tamm şi colab. (1957)
p.t. 160–163 °C $[\alpha]_D^{18}$ +13,5° (metanol)	*Strophanthus eminii* (seminţe), *gracilis, ledienii, vanaderijstii* şi *kombé*	W. A. Jacobs şi N. M. Bigelow (1933); A. Lardon (1950); A. Katz şi T. Reichstein (1945); A. Aebi şi T. Reichstein (1951); H. Lichti şi colab. (1956)
p.t. 169–175°C $[\alpha]_D^{23}$ +5,2° (metanol)	*Strophanthus ledienii* (seminţe)	H. Lichti şi colab. (1956)
p.t. 207–209 °C $[\alpha]_D^{20}$ +23° (metanol)	*Periploca graeca* (scoarţă), *Strophanthus preussi* şi *ledienii*	E. Lehmann (1897); G. Herrmann (1930); Th. Solacolu şi G. Herrmann (1935); E. Ruppol şi I. Trukovic (1956); H. Lichti şi colab. (1956)

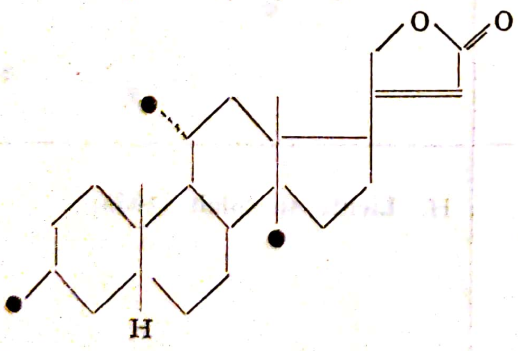
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	**Proprietăți fizice**	**Denumirea și produșii de hidroliză**
		Periplocimarină: periplogenină + D-cimaroză
		Periplogenin-cimarozido-digitoxozid
		Periplogenin-D-digitoxozid: periplogenină + D-digitoxoză
		Vanderozid: periplogenină + D-diginoză
Sarmentogenină (Hispidogenină) 	prisme sau plăci din etanol diluat p.t. 265—267 °C $[\alpha]_D^{20}$ +21,5° (etanol)	**Divaricozid**: sarmentogenină + L-oleandroză
		Divostrozid: sarmentogenină + L-diginoză
		Cvangozid: sarmentogenină + D-diginoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 136–140°C și 210–213°C $[\alpha]_D^{27}$ +29° (metanol)	*Periploca graeca* (scoarță) *Strophanthus nicholsonii, eminii, mirabilis, ledienii* și *hispidus, Pentopetia androsæmifolia*	W. A. Jacobs și A. Hoffmann (1928); T. Reichstein (1950, 1956); L. Keller și Ch. Tamm (1959); E. Wyss și colab. (1960)
p.t. 150°C $[\alpha]_D$ +31,5° (metanol)	*Gongronema gazense* (lemn)	M. L. Lewbart și colab. (1963)
p.t. 145–156 °C $[\alpha]_D^{26}$ +27,2° (metanol)	*Strophanthus ledienii* (semințe)	H. Lichti și colab. (1956)
p.t. 217–220 °C $[\alpha]_D^{27}$ +7,8° (metanol)	*Strophanthus vanderijstii* (semințe)	H. Lichti și colab. (1956)
p.t. 221–226 °C $[\alpha]_D^{18}$ −46° (metanol)	*Strophanthus divaricatus* (semințe), *wightianus* și *caudatus*	O. Schindler și T. Reichstein (1953); T. Reichstein și colab. (1953, 54); O. Renkonen (1959)
	Strophanthus divaricatus	O. Renkonen (1960)
p.t. 212–217 °C $[\alpha]_D^{19}$ −9,4° (metanol)	*Strophanthus amboënsis* (semințe), și *vanderijstii*	O. Schindler (1956); H. Lichti și colab. (1956)

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Sargenozid : sarmentogenină + D-digitaloză + D-glucoză
		Sarmentocimarină : sarmentogenină + D-sarmentoză
		Sarmentogenin-tris-cimarozid
		Sarmentogenin-di-cimarozido-digitoxozid
		Sarmentogenin-oleandrozido-bisdigitoxozid
		Rodexină A. : sarmentogenină + L-ramnoză
		Sarnovidă : sarmentogenină + D-digitaloză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
	Strophanthus sarmentosus (semințe)	J. v. Euw și T. Reichstein (1952)
prisme din metanol, p.t. 130—133 °C plăci din acetonă + eter p.t. 205—208 °C $[\alpha]_D^{20}-13°$ (metanol)	*Strophanthus sarmentosus, hispidus, gerrardi, courmontii, petersianus, grandiflorus* și *vanderijstii*	W. A. Jacobs și M. Heidelberger (1929); A. Buzas și colab. (1950), A. Katz (1948); J. v. Euw și T. Reichstein (1950); H. Lichti și colab. (1956)
p.t. 180°C $[\alpha]_D +29{,}7°$ (metanol)	*Gongronema gazense* (lemn)	M. L. Lewbart și colab. (1963)
p.t. 217°C $[\alpha]_D+21{,}8°$ (metanol)	*Gongronema gazense* (lemn)	M. L. Lewbart și colab. (1963)
p.t. 263°C $[\alpha]_D-2{,}9°$ (metanol)	*Gongronema gazense* (lemn)	M. L. Lewbart și colab. (1963)
p.t. (desc.) 250°C $[\alpha]_D^{10}-20°$ (etanol)	*Rhodea japonica* (frunze, rădăcină, semințe)	H. Nawa (1952)
p.t. 223—225 °C $[\alpha]_D^{20}+9°$ (metanol)	*Strophanthus sarmentosus* și *vanderijstii*	J. v. Euw și colab. (1951); H. Lichti și colab. (1956)

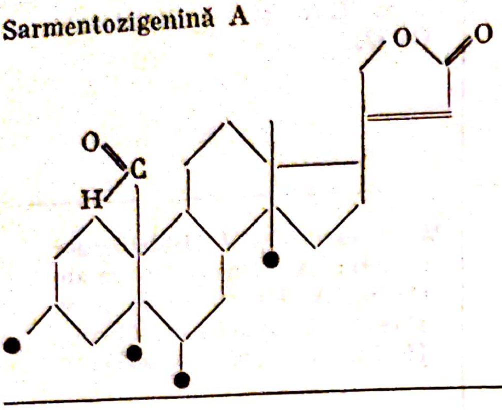
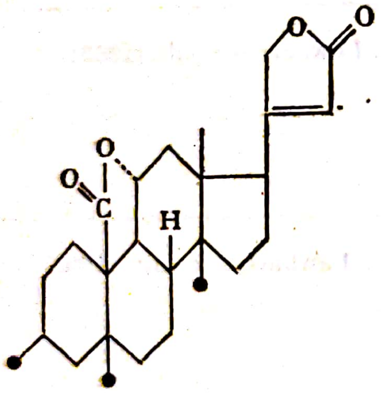
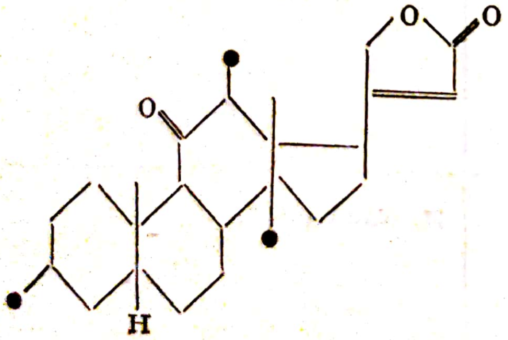
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Sarmentozigenină A 		Sarmentozid A : sarmentozigenină A + L-talometiloză
Sarmentozigenină E 	p.t. 169—175 °C $[\alpha]_D$ +32,1°	Sarmentozid E : sarmentozigenină E + L-talometiloză
Sarmutogenină 	prisme din metanol + eter p.t. (desc.) 258—262°C $[\alpha]_D^{15}$ +49° (metanol)	Ambozid : sarmutogenină + D-diginoză ψ Caudostrozid : sarmutogenină + L-diginoză ψ Caudozid : sarmutogenină + L-oleandroză Musarozid : sarmutogenină + D-digitaloză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
p.t. 217–222 °C $[\alpha]-33°$ (metanol 8 %)	*Strophanthus thollonii*	B. Fechtig și colab. (1959); E. Weiss și colab. (1957)
p.t. 265–268 °C $[\alpha]_D + 37{,}3°$	*Strophanthus thollonii* și *sarmentosus*	E. Weiss și colab. (1958); B. Fechtig și colab. (1960)
p.t. 195–197 °C $[\alpha]_D^{20}+25°$ (metanol)	*Strophanthus amboënsis* (semințe)	J. v. Euw și colab. (1954); H. Hegedüs și colab. (1954)
	Strophanthus divaricatus	O. Renkonen și colab. (1959)
	Strophanthus divaricatus	O. Renkonen și colab. (1959)
p.t. 229–232 °C $[\alpha]_D^{18}+29°$ (metanol)	*Strophanthus sarmentosus* (semințe)	T. Richter și colab. (1953, 1954)

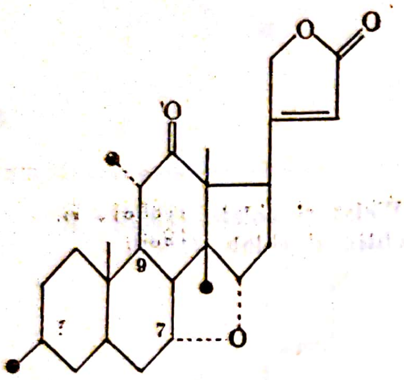
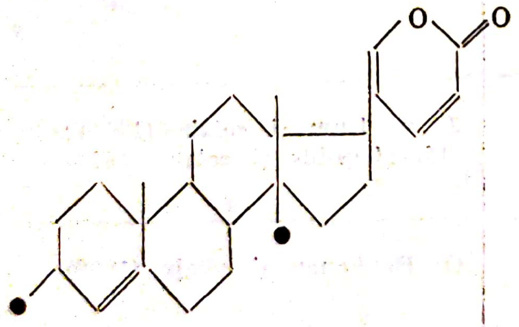
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Sarmutozid : sarmutogenină + D-sarmentoză
Sarverogenină  după O. Schindler puntea de O este în 9 în loc de 7	ace din metanol p.t. 223—227°C $[\alpha]_D^{18}+45°$ (metanol)	Intermediozid : sarverogenină + D-diginoză
		Panstrozid : sarverogenină + D-digitaloză
		Sarverozid : sarverogenină + D-sarmentoză
Scilarenină 	prisme din metanol p.t. 218—236°C $[\alpha]_D^{20}-17°$ (metanol) +17° (cloroform)	Glucoscilaren A : scilarenină + L-ramnoză + 2 mol. D-glucoză
		Proscilaridină A : (desglucotransvalină) : scilarenină + L-ramnoză
		Scilaren A (transvalină) : scilarenină + L-ramnoză + D-glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. (desc.) 250–252°C $[\alpha]_D^{18}+11,4°$ (metanol)	*Strophanthus sarmentosus* (semințe)	T. Richter și colab. (1953, 1954)
p.t. circa 200°C $[\alpha]_D^{16}+18,5°$ (acetonă)	diferite specii de *Strophanthus*	J. v. Euw și colab. (1950–1954); O. Schindler și T. Reichstein (1953, 1956)
p.t. 230–233 °C $[\alpha]_D^{20}+29°$ (metanol)	diferite specii de *Strophanthus*	J. v. Euw și colab. (1950, 1956); O. Schindler și T. Reichstein (1952, 1956)
p.t. 123–126 °C și 145°C $[\alpha]_D^{15}+12,1°$ (acetonă)	*Strophanthus sarmentosus* și alte specii de *Strophanthus*	J. v. Euw și colab. (1950–1956); M. R. Salmon și colab. (1952); R. Foppiano și colab. (1952)
p.t. 228–232 °C $[\alpha]_D^{20}-66°$ (metanol)	*Scilla maritima*	A. Stoll și colab. (1951, 1952)
p.t. 219–222 °C $[\alpha]_D^{20}-92°$ (metanol)	*Scilla maritima*	A. Stoll și W. Kreis (1951)
ace din alcool diluat p.t. 190–270 °C $[\alpha]_D^{20}-73,5°$ (metanol)	*Scilla maritima și indica*, *Urginea burkei*	A. Stoll (1933, 1951); T. R. Seshadri și S. S. Subramanian (1951); P. Zoller și Ch. Tamm (1953)

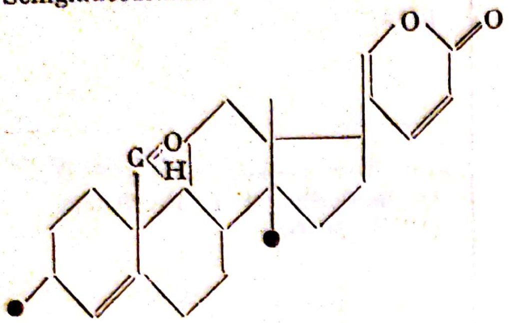
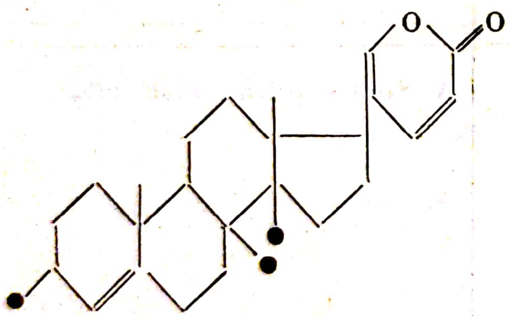
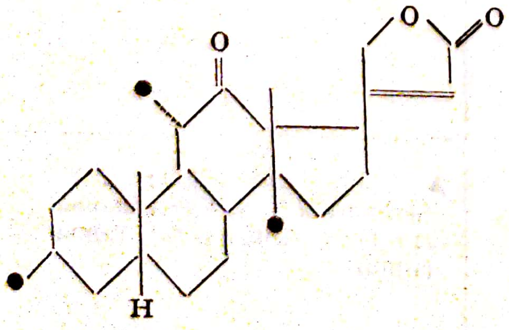
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Sciliglaucozidină 	poliedre din acetonă+eter p.t. 245—248 °C $[\alpha]_D^{20}$ +49,5 (metanol)	Sciliglaucozid : sciliglaucozidină+D-glucoză (legătură α-glicozidică)
		Altozid : sciliglaucozidină +D-glucoză (legătură β-glicozidică)
Scilirozidină 	ace din metanol p.t. 177°C $[\alpha]_D^{20}$ —22,6° (metanol)	Scilirozid : scilirozidină + D-glucoză
Sinogenină 		Sinozid : sinogenină + L-oleandroză
		Sinostrozid : sinogenină + L-diginoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
prisme din metanol p.t. 164–166 °C $[\alpha]_D^{20}+106°$ (metanol)	*Scilla maritima*	A Stoll şi colab. (1951, 1953)
p.t. 222°C $[\alpha]_D+26°$	*Urginea altissima*	H. Lichti şi A. Wartburg (1960)
prisme din metanol dil. p.t. (desc.) 168–170°C $[\alpha]_D^{20}-59°$ (metanol)	*Scilla maritima*	A. Stoll (1940, 1943); A. Wartburg şi J. Renz (1959)
p.t. 197–202 °C	*Strophanthus divaricatus*	O. Renkonen şi colab. (1959)
p.t. 233–244°C	*Strophanthus divaricatus*	O. Renkonen şi colab. (1959)

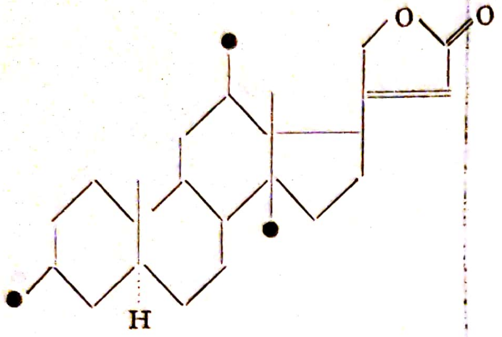
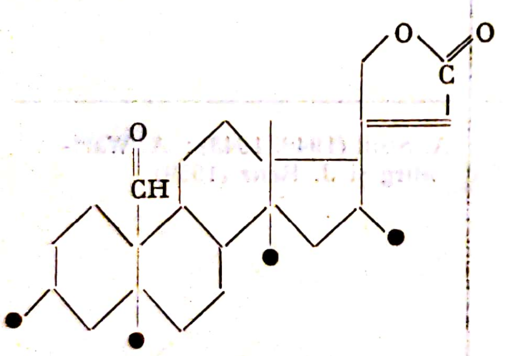
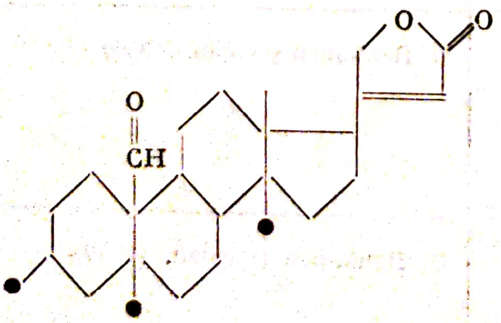
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Siriogenină 		Siriobiozid : siriogenină L-ramnoză D-glucoză
		Siriozid : siriogenină L-ramnoză 2 mol D-glucoză
Strofadogenină 	p.t. 240—242 °C $[\alpha]_D^{23}$ +52,9° (etanol)	Vernadigenină : strofadogenină + D-diginoză
Strofantidină (Cimarigenină, Convalatoxigenină, Cinotoxină, Apocinamarină, Corchogenină) 	ace sau tăblițe din metanol pt. 171—175 °C și 230—232°C $[\alpha]_D^{20}$ +43° (metanol)	Cheirotoxină : strofantidină + D-gulometiloză + D-glucoză
		Cimarină (k-strofantină) : strofantidină +D-cimaroză

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
	Asclepias syriaca	L. Master și colab. (1962)
decaacetatul p.t. 185—189 °C $[\alpha]_D^{22}$ −2,5° (cloroform)	*Asclepias syriaca*	L. Master și colab. (1962)
p.t. 228,5—230°C $[\alpha]_D^{20}$+39,2°	*Adonis vernalis*	A. Poláková și Z. Čekan (1963)
p.t. 208—211 °C $[\alpha]_D^{12}$−17,2°	*Cheirantus cheiri* (semințe)	H. Schwarz și colab. (1948); J. A. Moore și colab. (1954)
prisme din metanol p.t. 148°C cristale din etanol diluat p.t. 185°C, pentru substanța liberă de H_2O p.t. 204—205 °C $[\alpha]_D$+38° (cloroform sau etanol)	*Strophanthus kombé* (semințe), *hispidus, eminii, mirabilis* și *ledienii*; *Apocynum cannabinum, Adonis vernalis, amurensis*, și *chrysocyathus*; *Pentopetia androsemifolia*	T. R. Fraser (1873) P. de Graeve (1954) W.A. Jacobs și A. Hoffmann (1928); J. D. Lamb și S. Smith (1936); P. R. O. Bally și colab. (1952); H. Lichti și colab. (1956); L. Keller și Ch. Tamm (1959); N. K. Abubakirov și R. S. Jamatova (1961) A. Windaus și L. Hermanns (1915); H. Rosenmund (1940); E. Wyss și colab. 1960)

Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Convalatoxină : strofantidină + L-ramnoză
		Convalozid : strofantidină + L-ramnoză + D-glucoză
		Corchorozid : strofantidină + D-boivinoză
		Ericanozid : strofantidină + 2-desoxicelobioză
		Erisimozid : strofantidină + D-digitoxoză + D-glucoză
		Helveticozid ; strofantidină + D-diginoză
		Olitorizid : strofantidină + D-boivinoză + D-glucoză
		Strofantidin-D-digitalozid : strofantidină + D-digitaloză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
ace din etanol diluat p.t. 212–213 °C $[\alpha]_D$ 0° (etanol) $[\alpha]_D$ −15° (piridină)	*Convallaria majalis* (frunze, flori, semințe)	W. Karrer (1929); J. Schmutz și T. Reichstein (1949); K. Reyle și colab. (1950)
ace din metanol + eter, p.t. 201–204 °C $[\alpha]_D^{15}$ −10,4° (etanol 80 %)	*Convallaria majalis* (semințe, frunze)	J. Schmutz și T. Reichstein (1949); R. Tschesche și F. Seehofer (1954)
p.t. 188–190 °C p.t. 165–167 °C $[\alpha]_D^{26}$ +9,9°	*Corchorus capsularis*, *Erysimum perofskianum*	W. Kreis și colab. (1957); Z. Kowalewski și colab. (1960)
p.t. 249–253 °C $[\alpha]_D^{23}$ +50,4° (metanol)	*Erysimum canescens*	S. Bauer și colab. (1963)
p.t. 173–176 °C $[\alpha]_D^{22}$ +16,8°	*Erysimum diffusum* și *perofskianum*, *Strophanthus kombé*	V. A. Maslenikova și colab. (1959); Z. Kowalewski și colab. (1960); F. Kaiser și colab. (1961)
p.t. 153–156 °C $[\alpha]_D^{26}$ +29,6°	*Erysimum perofskianum*	Z. Kowalewski și colab. (1960)
	Corchorus olitorius (semințe)	N. K. Abubakirov și colab. (1959)
amorf $[\alpha]_D^{23}$ +9,6° (cloroform)	*Strophanthus ledienii* (semințe)	H. Lichti și colab. (1956)

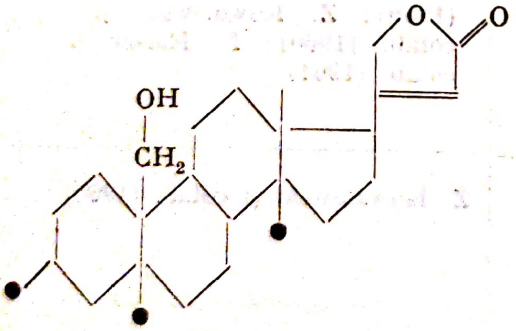
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Strofantidin-β-D-glucozid
		k-Strofantina-β: strofantidină + strofantobioză (D-cimaroză+D-glucoză)
		k-Strofantozid (k-strofantină-γ): strofantidină + strofantotrioză (D-cimaroză+β-D-glucoză + α-D-glucoză)
Strofantidol 	foițe din acetonă + eter p.t. 140—142°C $[\alpha]_D^{22}$ +37° (metanol)	Cimarol: strofantidol + D-cimaroză
		Convalatoxolozid: strofantidol + L-ramnoză + D-glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
	Periploca nigrescens şi *Glossostelina spathulatum*	R. Mauli şi Ch. Tamm (1957); R. Mauli şi colab. (1957)
ace din apă p.t. 195°C $[\alpha]_D + 32,6°$ (apă)	*Strophanthus kombé* (seminţe)	W. A. Jacobs şi A. Hoffmann (1926)
ace din etanol + cloroform p.t. 199–200 °C $[\alpha]_D^{20} + 13,9°$ (metanol)	*Strophanthus kombé* (seminţe) şi *arnoldianus* (seminţe)	W. A. Jacobs şi A Hoffmann (1926); A. Stoll şi colab. (1937); O. Schindler şi T. Reichstein (1955)
cristale din acetonă p.t. 236–238 °C $[\alpha]_D^{17} + 28°$ (metanol)	*Strophanthus kombé* (seminţe), *hypoleucus arnoldianus, ledienii, nicholsonii* şi *hispidus*	W. Blome şi colab. (1948); J. v. Euw şi T. Reichstein (1948, 1950); O. Schindler şi T. Reichstein (1955); H. Lichti şi colab. (1956); L. Keller şi Ch. Tamm (1959)
p.t. 234–236 °C $[\alpha]_D^{10} - 16,4°$ (metanol)	*Convallaria majalis*	N. F. Komissarenko (1962)

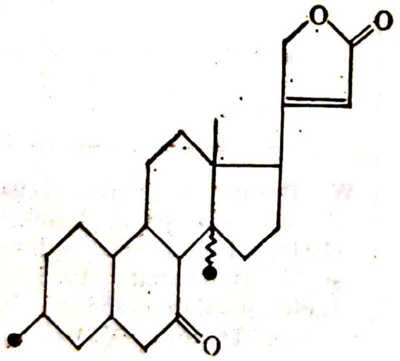
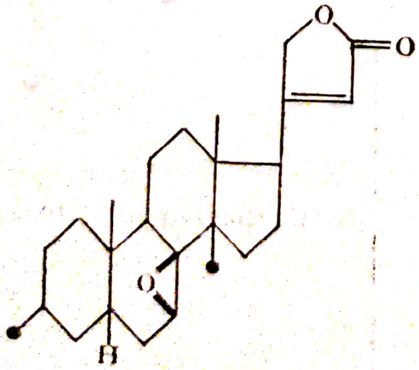
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Convalatoxol : strofantidol + L-ramnoză
		Erisimosol (glucohelveticosol) : strofantidol + D-digitoxoză + D-glucoză
		Teveneriină (ruvozid) : Strofantidol + L-tevetoză
Tanghiferigenină 		Neotanghiferină
Tanghinigenină 		Tanghinină : tanghinigenină + L-tevetoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
prisme aciculare din metanol + eter p.t. 170–172°C $[\alpha]_D^{18}$ −10° (metanol)	*Convallaria majalis* (frunze)	A. Hunger și T. Reichstein (1952); R. Tschesche și F. Seehofer (1954)
izolat ca hexaacetat p.t. 146–149 °C $[\alpha]_D^{20}$ +30,4°	*Strophanthus kombé*	F. Kaiser și colab. (1961)
p.t. 239 °C $[\alpha]_D$+46,5° (cloroform)	*Thevetia peruviana*	M. Frèrejacque (1956) S. Rangaswami și E. V. Rao (1958); N. G. Bisset și colab. (1962)
	Tanghinia venenifera (semințe)	M. Frèrejacque (1956)
	Cerbera tanghina	E. Flury și T. Reichstein (1963)

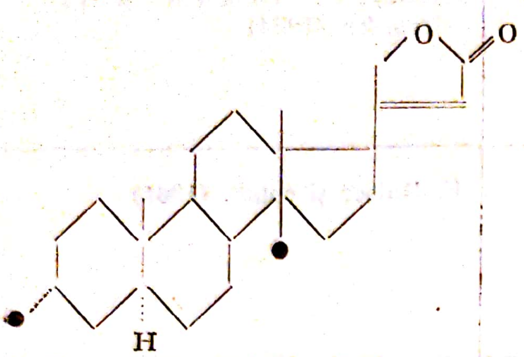
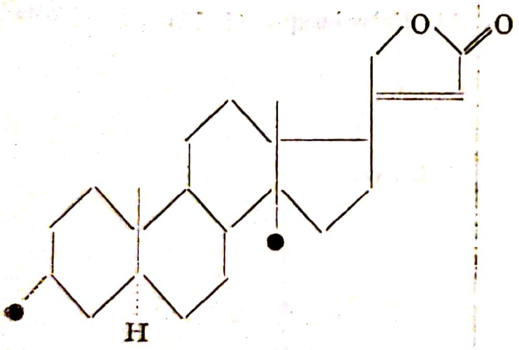
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Urezigenină 	ace din acetonă p.t. $270-273\ °C$ $[\alpha]_D^{20} +4{,}1°$ (cloroform)	Urezină: urezigenină+2 mol D-glucoză
Uzarigenină (Uzaridină, Odorigenină B, 5-Alo-digitoxigenină) 	cristale din metanol p.t. $240-256°C$ $[\alpha]_D^{20} +14°$ (etanol)	Cheirozid A: uzarigenină + D-fucoză + D-glucoză
		Odorobiozid-k: uzarigenină + diginoză + D-glucoză
		Odorozid B: uzarigenină + D-diginoză

Tabela 14 (continuare)

zidul	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
cristale din etanol + acetat de etil p.t. 185—192°C $[\alpha]_D$ −4,8° (etanol)	*Xysmalobium undulatum* (rădăcină)	R. Tschesche și K. H. Brathge (1952); R. Tschesche și colab. (1955)
p.t. 293—294 °C $[\alpha]_D^{22}$ −24° (piridină)	*Cheiranthus cheiri* (semințe)	S. Schwarz și colab. (1948); N. M. Shah și colab. (1950)
p.t. 208 °C și 222—260 °C $[\alpha]_D^{22}$ −36° (dioxan)	*Nerium odorum* (scoarță)	W. Rittel și T. Reichstein (1954)
p.t. 150 °C și 200°C $[\alpha]_D^{20}$ −20° (cloroform)	*Nerium odorum* (scoarță)	S. Rangaswami și T. Reichstein (1949)

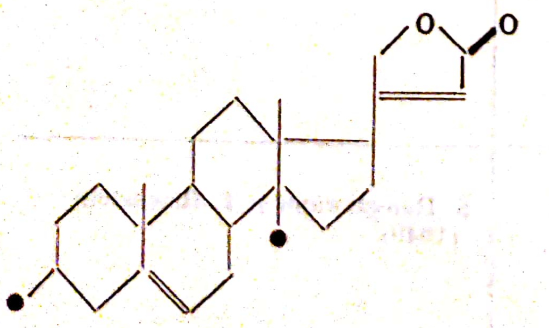
Agliconul (genina)		Glico
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Odorozid-K : uzarigenină + D-diginoză + gentiobioză
		Uzarigenin-digitoxozid : uzarigenină + digitoxoză
		Uzarină : uzarigenină + 2 mol. D-glucoză
		Uzarozid : uzarigenină + 3 mol. D-glucoză
Xysmalogenină ($\Delta^{5,6}$-Dehidro-uzarigenină)  configurația probabilă	cristale prismatice p.t. 253—259 °C $[\alpha]_D^{20}$ +19° (etanol)	Xysmalorină : xysmalogenină + 2 mol. D-glucoză

Tabela 14 (continuare)

zidul		
Proprietăți fizice	**Găsit în**	**Autori**
p.t. 242–265 °C $[\alpha]_{D}^{25}-37{,}6^\circ$ (metanol)	*Nerium odorum* (scoarță)	W. Rittel și colab. (1953); W. Rittel și T. Reichstein (1954)
p.t. 241–244 °C $[\alpha]_{D}^{22}-17{,}2^\circ$ (metanol)	*Digitalis canariensis*	R. Rees și colab. (1961)
p.t. 268–270 °C $[\alpha]_{D}-27^\circ$ (piridină)	*Xysmalobium undulatum* (rădăcină)	H. Huber și colab. (1951)
$[\alpha]_{D}^{20}-10^\circ$ (etanol)	*Xysmalobium undulatum* (rădăcină)	R. Tschesche și K. H. Brathge (1952)
crstale din piridină + apă p.t. 220–240 °C $[\alpha]_{D}-17{,}8^\circ$ (piridină)	*Xysmalobium undulatum*, *Pachycarpus schinzianus* și *distinctus*	R. Tschesche și colab. (1955); R. Tschesche și K. H. Brathge (1952); R. Tschesche și colab. (1959)

de toxice pentru pești, fiind folosite în pescuitul primitiv. Pentru om și alte animale sînt relativ inofensive cînd sînt luate pe cale bucală, dar irită mucoasele. Prin injectare, intravenos, produc hemoliză.

Acești glicozizi nu formează o grupă unitară de substanțe, deoarece agliconii, sapogeninele, aparțin fie steroidelor, fie triterpenoidelor (R. Tschesche, 1936). Cele două tipuri de saponine se recunosc după produșii de dehidrogenare ai sapogeninelor.

Împărțirea în saponine neutre și acide, folosită mai demult, se datorește prezenței grupării carboxilice în unele sapogenine triterpenoide sau a acizilor uronici care participă ca rest glucidic la construcția unui număr mic de saponine triterpenoidice.

Proprietățile fizice precum și acțiunea fiziologică, care caracterizează saponinele, sînt la unele substanțe din această grupă atenuate, unele saponine fiind lipsite de proprietatea hemolitică; acesta este de exemplu cazul acidului glicirhizinic, gratiolinei etc., care aparțin îndeosebi saponinelor triterpenoidice.

Saponinele steroidice au devenit deosebit de importante, după ce R. E. Marker (1947) a transformat, relativ ușor, sapogenine în hormoni sexuali și în alte steroide importante.

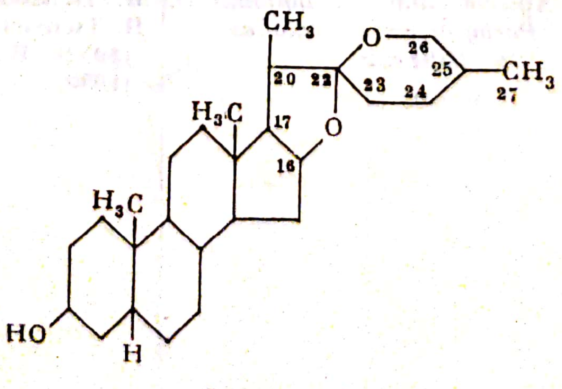
Răspîndirea saponinelor este largă, ele s-au găsit în numeroase plante care aparțin la peste 80 de familii.

SAPONINE STEROIDICE

Saponinele steroidice însoțesc, după cum s-a mai arătat de multe ori glicozizii cardiotonici (O. Schmiedeberg, 1875). Primele saponine steroidice cercetate au fost cele din diferite specii de *Digitalis*. Se găsesc în primul rînd în monocotiledoane, mai ales în specii de *Agave*, *Dioscorea*, *Digitalis* și altele.

SAPOGENINE STEROIDICE

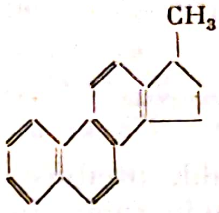
Scheletul steroidic al sapogeninelor este compus din 27 atomi de carbon, caracterizat printr-o catenă laterală spiroceralică formată din 8 atomi de carbon. Substanța de bază este spirostan-3-olul



Spirostan-3-ol

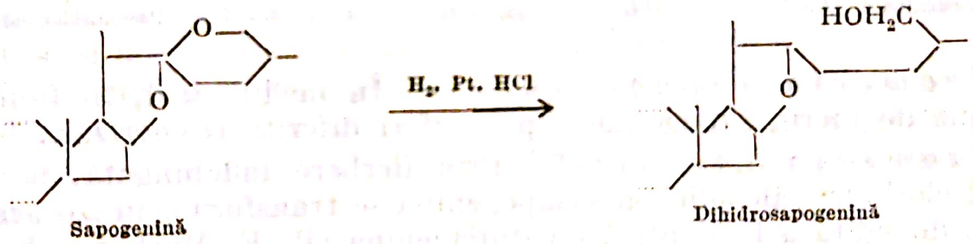
Cercetarea sapogeninelor a luat un mare avînt datorită posibilităţii de a fi transformate în diferiţi hormoni steroidici cum sînt progesterona, desoxicorticosterona, testosterona şi cortizona (v. p. 1169).

Prin dehidrogenare cu seleniu sapogeninele steroidice se transformă în hidrocarbura lui Diels, reacţie folosită pentru diferenţierea de sapogeninele triterpenoide (v. p. 1124) (W. A. Jacobs, 1934)

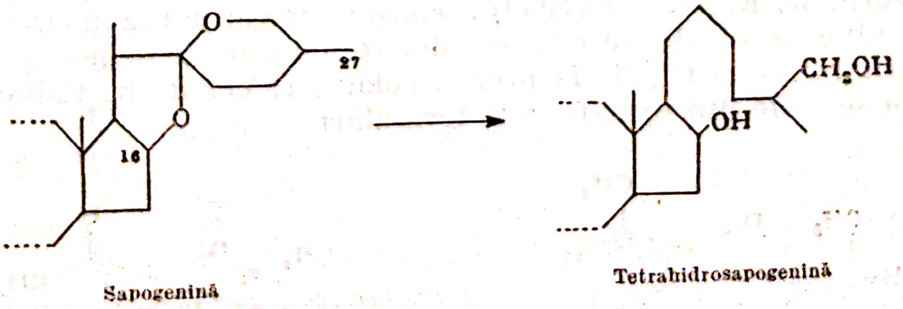


Hidrocarbura lui Diels
17-Metil ciclopentanofenantren

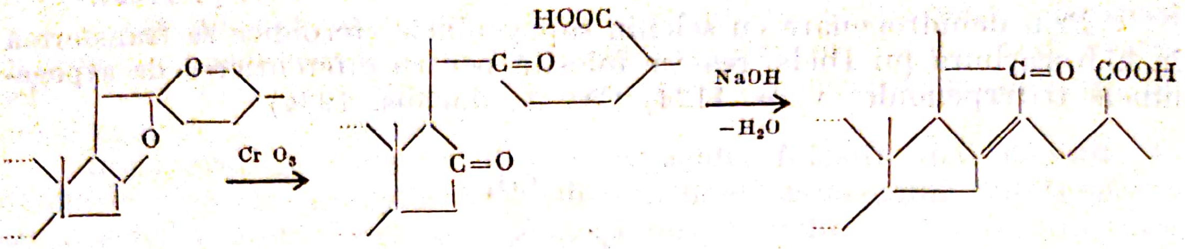
Hidrogenarea sapogeninelor în mediu acid se petrece cu deschiderea heterociclului din şase atomi, ducînd la formarea unui 27—ol, adică a unei dihidrosapogenine



Prin hidrogenare Clemmensen are loc deschiderea ambilor heterocicli cu formarea unui 16, 27-diol denumit tetrahidrosapogenină (R. E. Marker şi D. L. Turner, 1941)

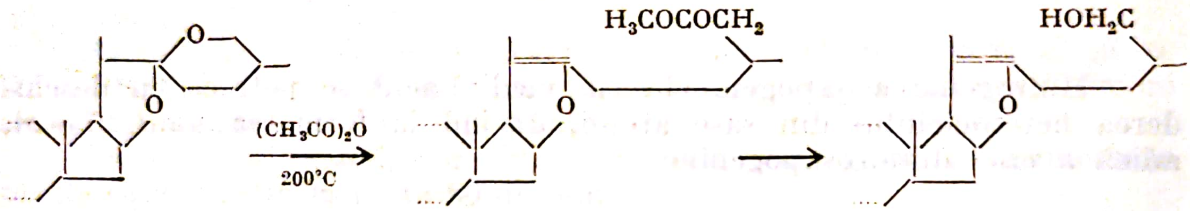


Oxidarea cu acid cromic a sapogeninei acetilate duce de asemenea la deschiderea celor doi heterocicli. Se formează un diceto-acid, denumit acid sapogenic, care în mediu alcalin pierde o moleculă de apă şi se transformă într-un acid anhidrosapogenic. Această transformare a servit la dovedirea structurii catenei spirocetalice



Sapogenină — Acid sapogenic — Acid anhidrosapogenic

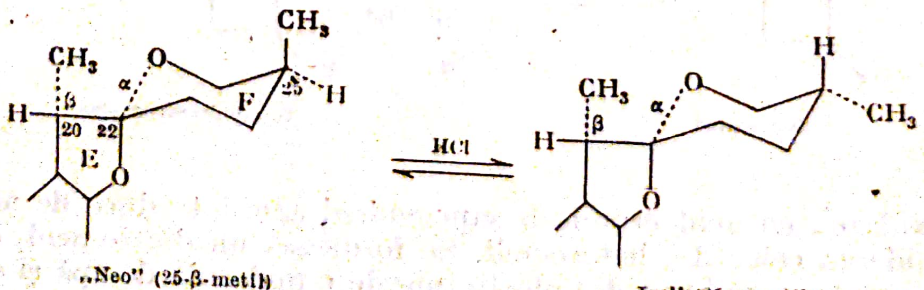
Anhidrida acetică, la cald, produce acetoliza ciclului spirocetalic cu formarea așa-numitelor pseudosapogenine, conform reacției



Sapogenină — Acetat de pseudosapogenină — Pseudosapogenină

Izomeria sapogeninelor. În mediu acid, în funcție de condițiile de lucru, sapogeninele pot suferi diferite izomerizări.

Izomeria „neo-izo”. Prin fierbere îndelungată, la reflux, cu acid clorhidric alcoolic, sarsasapogenina se transformă în izosarsasapogenină, dovedită a fi identică cu smilagenina (R. E. Marker și E. Rohrmann, 1939). Printre sapogeninele naturale s-au găsit multe perechi de astfel de izomeri numiți „neo” și „izo”. S-a convenit ca izomerul mai puțin stabil să fie considerat forma neo, iar cel mai stabil, forma izo. În mediu acid între cei doi izomeri există un echilibru. Pentru perechea amintită, sarsasapogenina (forma „neo”) și smilagenina (forma „izo”), raportul este de 20 :80. Această izomerie a constituit mulți ani obiectul unor discuții. R. E. Marker (1939) a considerat cei doi izomeri ca 22-epimeri, iar ulterior s-a dovedit că cei doi izomeri se deosebesc prin orientarea metilului de la C_{25} (I. Ischeer și colab., 1953; R. K. Callow, 1957), după cum se vede din următoarele formulări

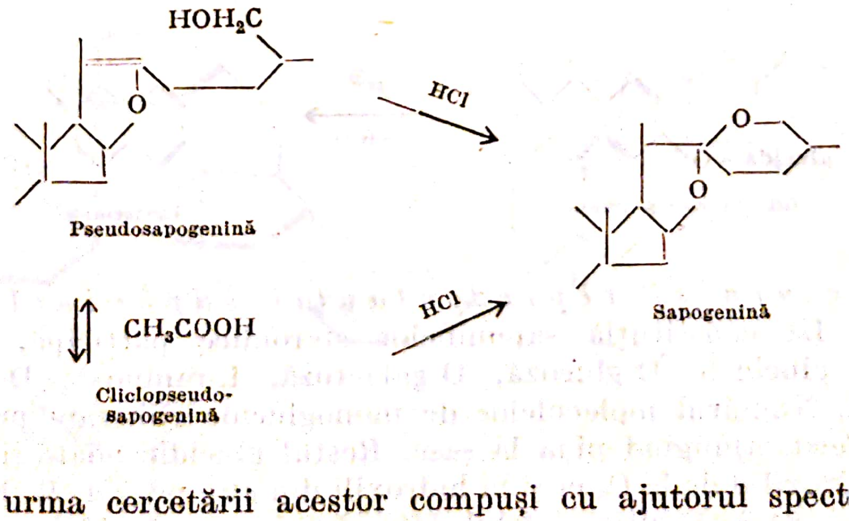


„Neo” (25-β-metil) — „Izo” (25-α-metil)

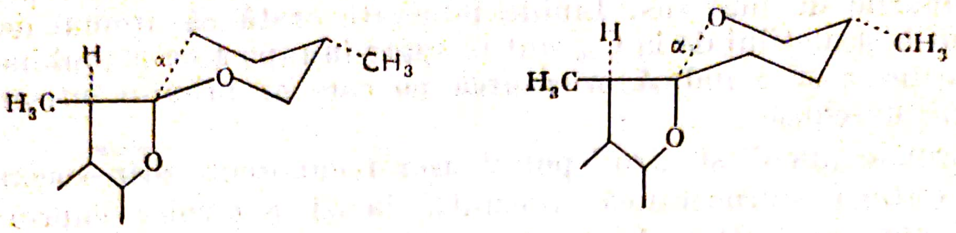
Descoperirea unui nou tip de izomerizare „ciclopseudo" a permis stabilirea configurației sapogeninelor naturale, atît a celor „neo" cît și a celor „izo", ca fiind 20 β-metil și 22 α-metil, așa cum sînt reprezentate în formulările de mai sus. Liniile punctate arată că atomul de oxigen din inelul F și metilul de la C_{20} sînt în spate în raport cu planul inelului E, iar notațiile α și β indică orientarea pe care ar primi-o într-un model cu catenă deschisă.

Formele „neo" și „izo" pot fi ușor recunoscute prin spectroscopia în IR. Catena spirocetalică prezintă benzi puternice cuprinse între 1 350 și 875 cm^{-1} (R.N. Jones, 1953, M. E. Wall, 1954). Forma „neo" se caracterizează printr-o bandă la 920—915 cm^{-1} cu o intensitate de trei sau patru ori mai mare decît banda de la 899—894 cm^{-1}, pe cînd forma „izo" prezintă o situație inversă, banda de la 899—894 cm^{-1} este de două ori mai intensă decît aceea de la 920—915 cm^{-1}.

Izomeria „ciclopseudo". Această izomerie a fost descoperită aproximativ în același timp (1954/1955) în patru laboratoare diferite (R. K. Callow și V. H. T. James; D. H. W. Dickson și colab.; M. E. Wall și colab.; J. B. Ziegler). O pseudosapogenină, obținută după cum s-a arătat, se retransformă prin fierbere cu acid clorhidric alcoolic în sapogenina originală „neo" sau „izo". Dacă pseudosapogenina se fierbe cu acid acetic și alcool, suferă o izomerizare de un tip nou „ciclopseudo". La rîndul ei ciclopseudosapogenina prin fierbere cu acid clorhidric alcoolic trece în sapogenină. Transformările sînt valabile pentru fiecare serie „izo" sau „neo" în parte. Reacțiile pot fi reprezentate schematic după cum urmează



În urma cercetării acestor compuși cu ajutorul spectroscopiei în IR, a rotației moleculare și a rezonanței magnetice nucleare, precum și în urma aplicării analizei conformaționale la diferiții compuși, s-a reușit să se cunoască structurile ciclopseudosapogeninelor „neo" și „izo". Ciclopseudosapogeninele se deosebesc de sapogenine prin orientarea metililor de la C_{20} şi C_{25}. Formele „neo" şi „izo" ale ciclopseudosapogeninelor diferă prin orientarea atomului de oxigen din ciclul F

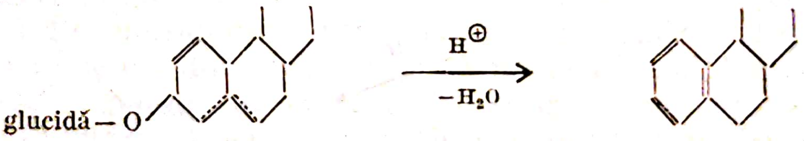


Ciclopseudo-neosapogenină Ciclopseudo-izosapogenină

Reprezentanţii sapogeninelor steroidice. Au fost stabilite structurile la peste 30 de sapogenine steroidice. Diferiţii reprezentanţi sînt fie 5-α-steroide, fie 5-β-steroide, prima categorie fiind mai bine reprezentată. Unele sapogenine cum sînt de exemplu diosgenina, yamogenina, yucagenina, şi altele sînt 5,6 nesaturate. Pe lîngă gruparea hidroxilică de la C_3 (orientată β în cele mai multe sapogenine), diferitele sapogenine mai conţin şi alte grupări hidroxilice fixate la $C_{1,2,5,6,12}$ sau C_{15}. Un număr restrîns de sapogenine cum este cazul hecogeninei, camogeninei, manogeninei şi a altora, conţin la C_{12} o grupare carbonilică.

În tabela 15 sînt cuprinse principalele sapogenine steroidice (în ordine alfabetică) şi saponinele lor.

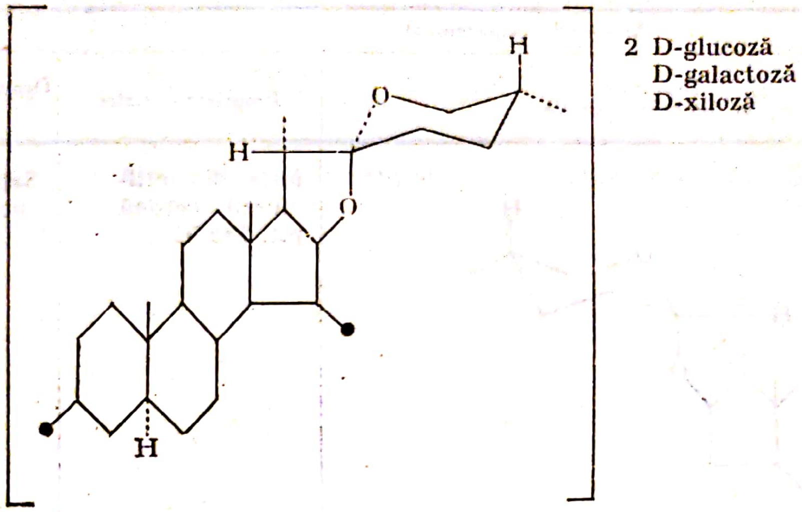
O sapogenină cu structură aparte este luvigenina, care are ciclul A aromatic. Se pare că aromatizarea ciclului A se petrece în urma hidrolizei acide a glicozidului care are probabil o structură de tip „proto", adică 1,4 sau 1,5 dien-3-olică (K. Takeda, 1961)



Glicozid de tip „proto" Luvigenină

Structura şi reprezentanţii saponinelor steroidice. La constituţia saponinelor steroidice participă, pe lîngă sapogenine, glucidele D-glucoză, D-galactoză, L-ramnoză, D-xiloză şi L-arabinoză. Numărul moleculelor de monoglucide eliberate prin hidroliză este diferit, ajungînd pînă la şase. Restul glucidic poate fi fixat nu numai la hidroxilul de la C_3 ci şi la hidroxili din alte poziţii (R. E. Marker şi J. Lopez, 1947). Poziţia şi felul cum sînt legate glucidele nu este, în cele mai multe cazuri, încă stabilit.

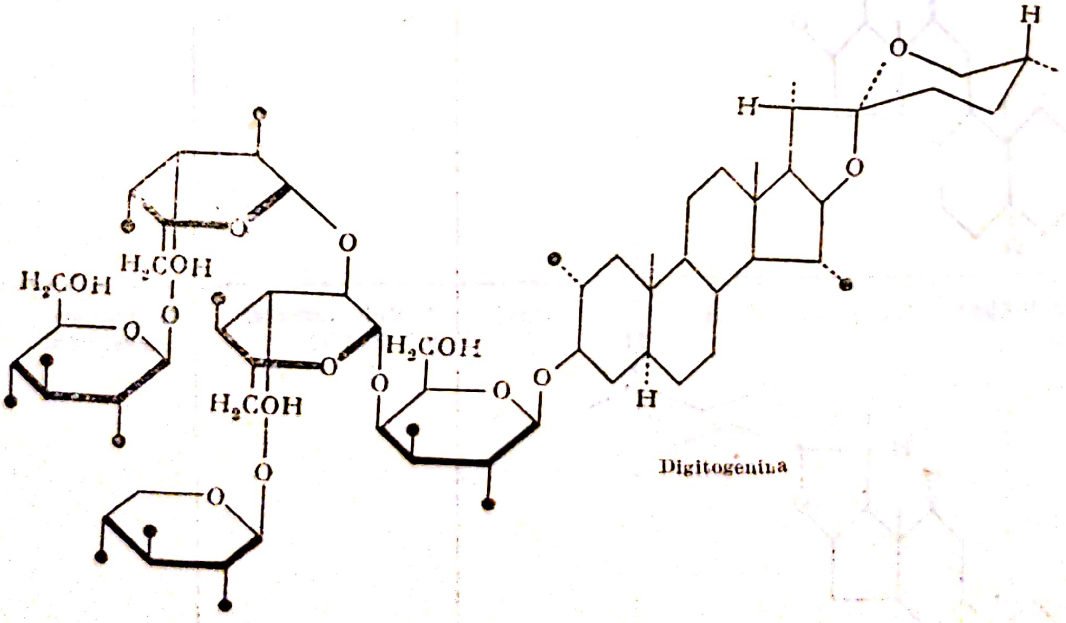
Formula unei saponine se reprezintă de obicei înşirînd lîngă formula sapogeninei felul şi numărul moleculelor de monoglucide eliberate la hidroliza totală. De exemplu, formula tigoninei se reprezintă în felul următor


H
O
H
O
H
2 D-glucoză
D-galactoză
D-xiloză

Tigogenină

Tigonină

După R. Tschesche şi G. Wulff (1963) componentul glucidic al digitoninei, format din cinci resturi de monoglucide (2D-glucoză, 2D-galactoză şi D-xiloză) are o structură de acelaşi tip cu componentul glucidic al glicoalcaloizilor (v. p. 1164). Structura atribuită digitoninei este următoarea


H
O
H
O
O
H_2COH
H_2COH
O
O
O
H_2COH
O
O
O
H_2COH
O
H
O
O

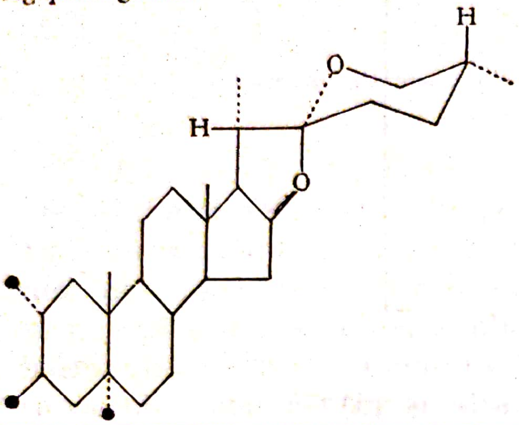
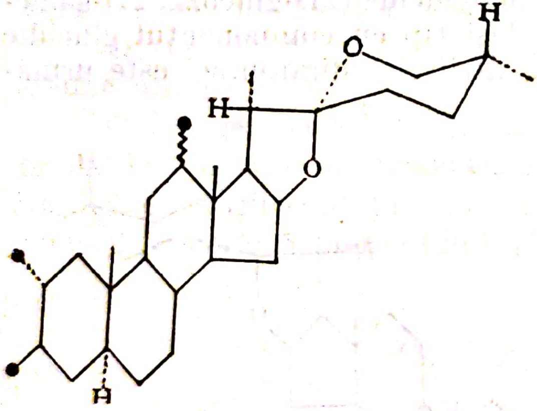
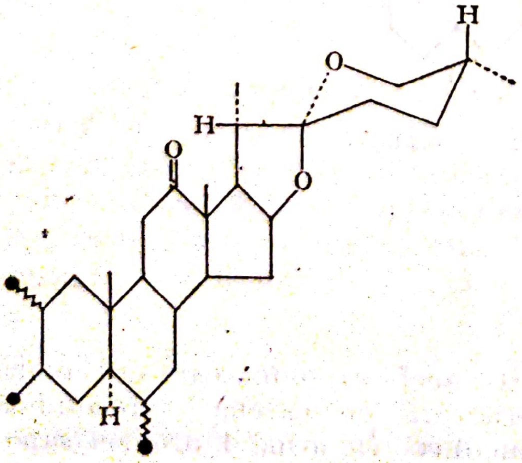
Digitogenina

Digitonină

R. E. Marker (1947) a propus pentru acele saponine care eliberează prin hidroliză sapogenine „izo" o structură cu catena spirocetalică deschisă, la care sînt ataşate resturi glucidice. În urma hidrolizei sapo-

Tabela

Sapogenine și sapo

Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Agapantagenină 	foițe din etil-metil cetonă p.t. 285 °C	Saponina necercetată
Agavogenină 	p.t. 242 °C $[\alpha]_D-62^\circ$ (dioxan) $[\alpha]_D-70^\circ$ (cloroform)	Saponina necercetată
Cacogenină 	cristale din eter p.t. 278 °C	Saponina necercetată

15

nine steroidice

nina Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
	Agapanthus, diferite specii (rizomi)	T. Stephen (1956)
	Agave huachucensis	R. E. Marker și colab. (1943)
	Maguey cacaya (plante tinere)	R. E. Marker (1947, 1950)

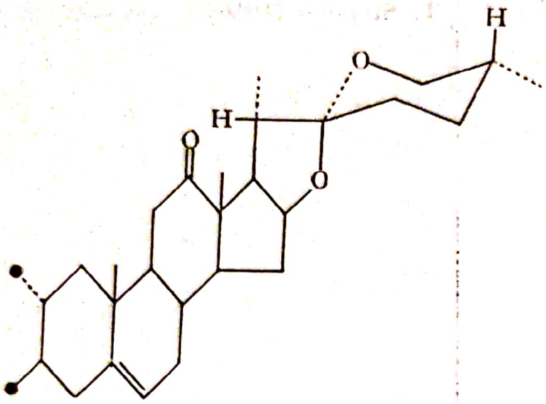
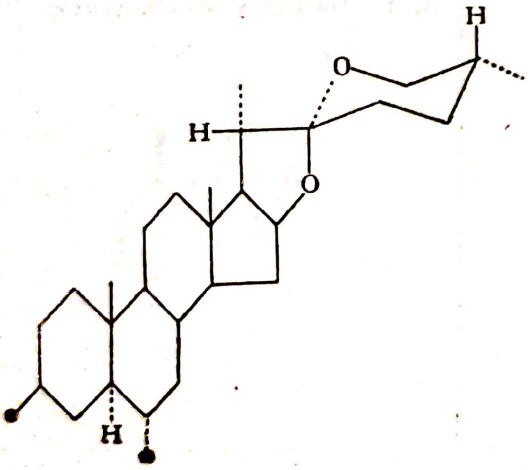
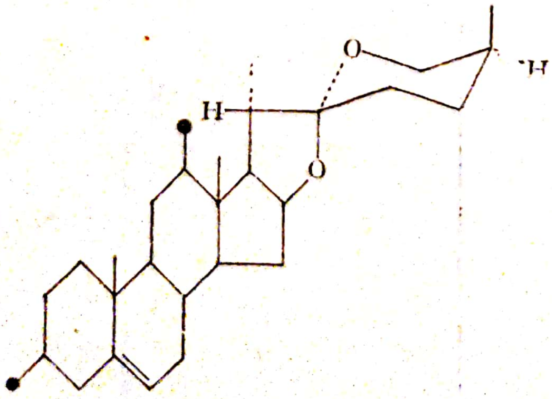
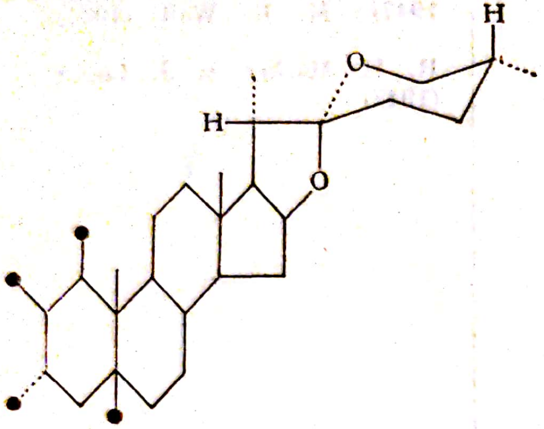
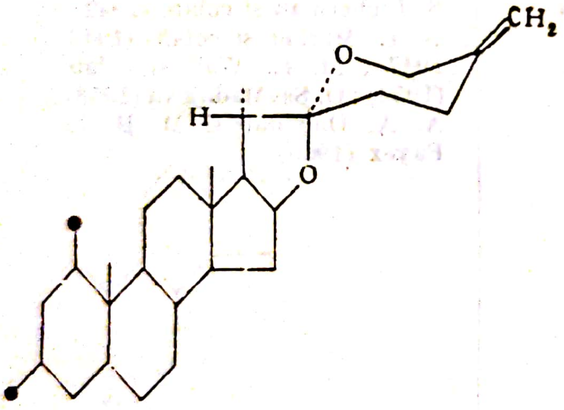
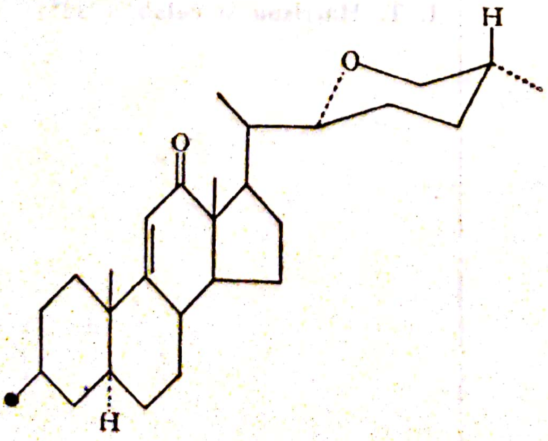
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Camogenină 	ace din eter p.t. 242—245°C $[\alpha]_D^{25}$ —53° (cloroform)	Saponinele necercetate Camonina : camogenină + 6 resturi de glucide
Clorogenină 	ace din metanol p.t. 271—276 °C $[\alpha]_D^{25}$ —15° (cloroform)	Saponinele necercetate
Chiapagenină 	p.t. 257—259 °C $[\alpha]_D$ —130°	Saponinele necercetate

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăți fizice	**Găsit în**	**Autori**
	Yucca schottii, breovifolia și *harrimanii, Samuela carnerosana,*	R. E. Marker și colab. (1943, 1947); M. E. Wall (1954)
p.t. (desc.) 310—315 °C	*Yucca schottii*	R. E. Marker și J. Lopez (1947)
	Chlorogalum pomeridianum, Trillium erectum, Agave u'ahensis și *Maguey cacaya,* diferite specii de *Agave* și de *Yucca*	P. Liang și C. R. Noller (1935); R. E. Marker și colab. (1940); S. Lieberman și colab. (1942); R. E. Marker și colab. (1943, 1947); M. E. Wall și colab. (1954); O. Ss. Madajeva (1958); A. A. Dawidar și M. B. E. Fayez (1960)
	Dioscorea chiapasensis	I. T. Harrison și colab. (1961)

Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Cogagenină 	p.t. 318–372 °C	Sapogenina necercetată
Convalamarogenină 	p.t. 258–263 °C $[\alpha]_D^{27}$ –78° (cloroform)	Saponina necercetată
9-Dehidrohecogenină 	ace din metanol p.t. 235 °C $[\alpha]_D^{25}$ –11° (dioxan)	Saponinele necercetate

nina

Tabela 15 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
	Dioscorea tokoro	M. K. Takeda şi colab. (1959); T. Kubota (1959)
	Convallaria majalis	R. Tschesche şi colab. (1961)
	Agave deserti şi *serrulata*, multe alte specii de *Agave*	R. B. Wagner şi colab. (1951); M. M. Krider şi M. E. Wall (1952); M. E. Wall şi colab. (1954)

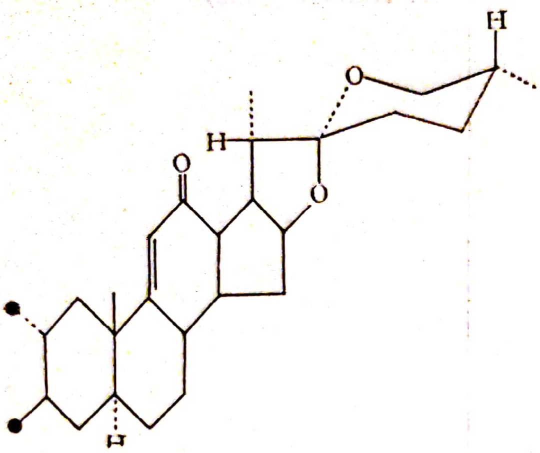
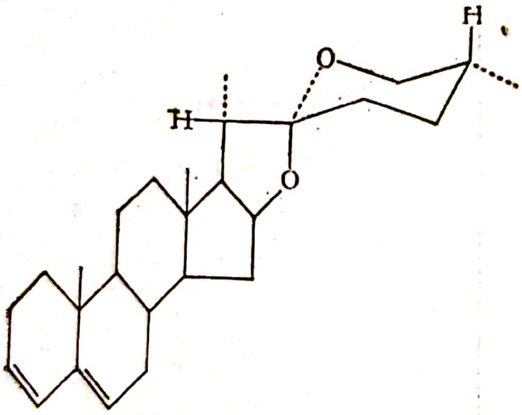
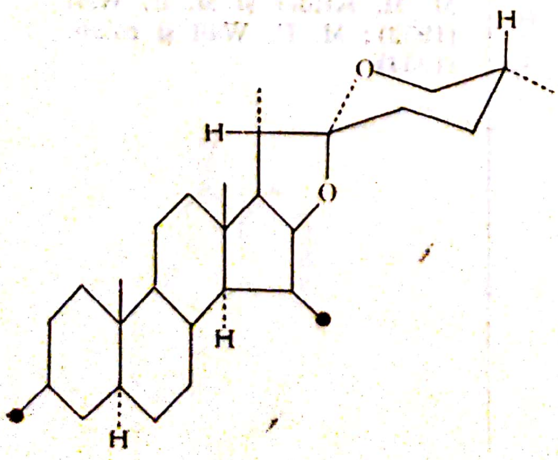
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
9-Dehidromanogenină 	cristale din eter p.t. 240 °C $[\alpha]_D^{25}$ −16° (dioxan)	Saponine necercetate
Δ^{3,5}-Desoxitigogenină 	p.t. 164—165 °C	
Digalogenină 	p.t. 205—207 °C	Digalonină : digalogenină D-glucoză D-galactoză D-xiloză

Tabela 15 (*continuare*)

nina		
Proprietăţi fizice	**Găsit în**	**Autori**
	Agave huachucensis şi *serrulata*, alte specii de *Agave*	R. B. Wagner şi colab. (1951); M. M. Krider şi M. E. Wall (1952); M. E. Wall şi colab. (1954)
	Dioscorea septemloba şi alte specii de *Dioscorea*	T. Tsukamoto şi colab. (1957)
	Digitalis purpurea	R. Tschesche şi G. Wulff (1961)

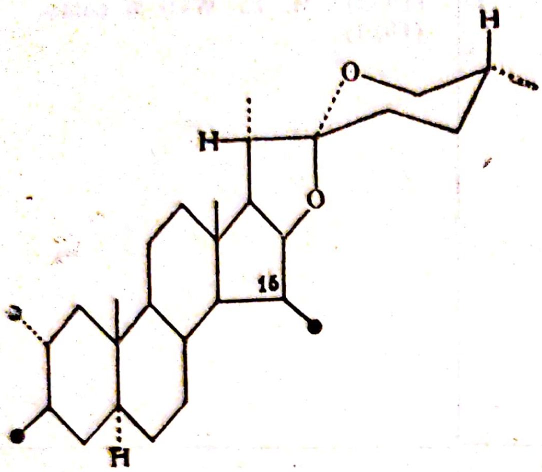
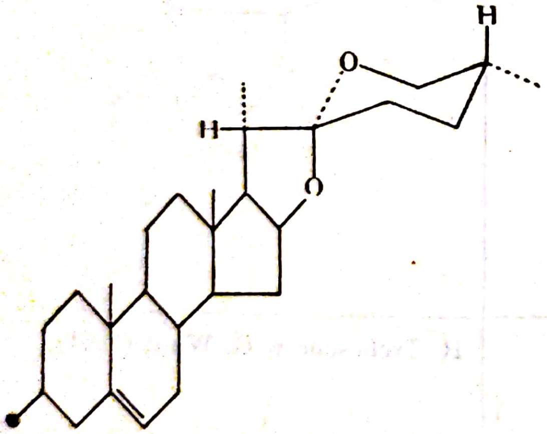
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Digitogenină  	ace din metanol p.t. 288—291 °C ace din etanol p.t. 280—283 °C ace din benzen p.t. 278 °C $[\alpha]_D^{19}$ —81° (cloroform) $[\alpha]_D$ —61° (piridină)	Digitonină : digitogenină + 2 mol D-glucoză + 2 mol D-galactoză + D-xiloză
Diosgenină (Dioscoreasapogenină, Nitogenină)  	ace sau foițe din etanol p.t. 205—208 °C $[\alpha]_D^{25}$ —121° (cloroform)	Dioscină : diosgenină + D-glucoză + 2 mol L-ramnoză
		Dioscoreasapotoxină : diosgenină + D-glucoză + L-ramnoză
		Gracilină : diosgenină + 2 mol D-glucoză + L-ramnoză
		Sinodiosgenină : diosgenină + D-glucoză
		Trilarină diosgenină + 2 mol D-glucoză

Tabela 15 (*continuare*)

nina	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
ace din etanol diluat p.t. 235 °C $[\alpha]_D - 54{,}3°$ (metanol)	*Digitalis purpurea* (seminţe, frunze) şi *lanata* (seminţe), *Cestrum laevigatum* şi *parqui* (fructe)	O. Schmiedeberg (1875); H. Kiliani (1890/91, 1926); C. C. Keller (1897); R. E. Marker şi colab. (1939—1942); D. Sato şi colab. (1956); K. Szahlender (1936); P. A. S. Canham şi F. L. Warren (1951); R. Tschesche şi colab. (1962)
p.t. (desc.) 288 °C $[\alpha]_D^{25} - 94{,}6°$ (etanol)	*Dioscorea tokoro* (rădăcină), *nipponica*, *gracillima* şi *tenuipes*	J. Honda (1904); T. Tsukamoto şi T. Kawasaki (1953); T. Tsukamoto şi colab. (1955, 1956)
subst. galbenă, amorfă p.t. (desc.) 215—220 °C	*Dioscorea tokoro* (rădăcină)	J. Honda (1904)
p.t. 290—293 °C $[\alpha]_D^{14} - 88°$	*Dioscorea gracillima*	T. Tsukamoto şi T. Kawasaki (1955, 1956)
acetatul p.t. 200—202 °C $[\alpha]_D - 75 \pm 2°$ (cloroform)	*Dioscorea sativa*	W. Y. Huang şi colab. (1956, 1959)
	Trillium erectum	D. C. Grove şi colab. (1938); R. E. Marker şi J. Krueger (1940)

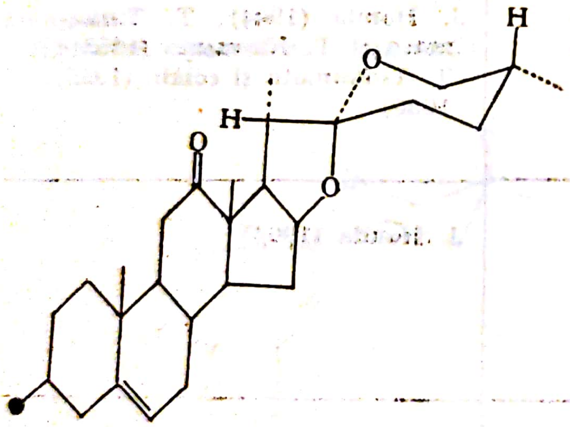
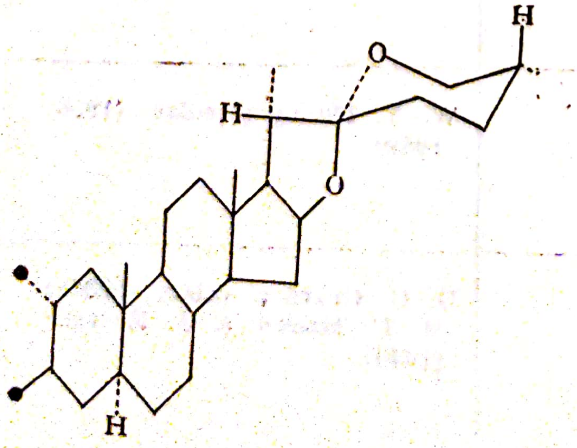
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Trilină: diosgenină + D-glucoză probabil legătură α-glicozidică Saponinele necercetate
Gentrogenină (Botogenină) 	p.t. 215—216 °C $[\alpha]_D^{25}$ −57°	Saponina necercetată
Gitogenină (Digină) 	foițe din etanol p.t. 270—272 °C $[\alpha]_D^{25}$ −75° (cloroform)	**Acrospirină:** gitogenină + L-ramnoză + D-xiloză + D-galactoză + D-glucoză **Gitonină:** gitogenină + 3 mol D-galactoză + 1 mol pentoză

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăți fizice	**Găsit în**	**Autor.**
cristale din metanol, p.t. (desc.) 275—280 °C $[\alpha]_D^{26}$ —103,4° (dioxan)	*Trillium erectum*	R. E. Marker şi J. Krueger (1940); S. Lieberman şi colab. (1942)
	Balaniter aegyptica, Aletris farinosa, Clintonia borealis, Chamaelirium carolinianum, Smilacina stellata, Heloniopsis japonica, Aspidistra elatior, Clitonia udensis, Liriope koreana	G. A. R. Kon şi W. T. Weller (1939); R. E. Marker şi colab. (1940—1943); K. Takeda şi colab. (1953, 1956)
	Dioscorea mexicana şi *spiculiflora* (bulbi)	R. E. Marker şi J. Lopez (1947); H. A. Walens şi colab. (1955, 1956)
cristale din metanol + apă p.t. 241—258 °C $[\alpha]_D^{26}$ —60° (metanol)	*Acrospira asphodeloides* (bulbi)	F. Sandberg (1954)
ace din etanol p.t. (desc.) 272 °C $[\alpha]_D^{20}$ —65° (piridină)	*Digitalis* (frunze)	F. Kraft (1911); A. Windaus şi A. Schneckenburger (1913); A. Windaus (1926)

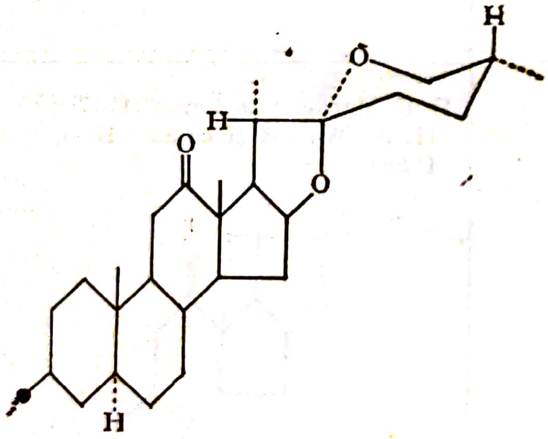
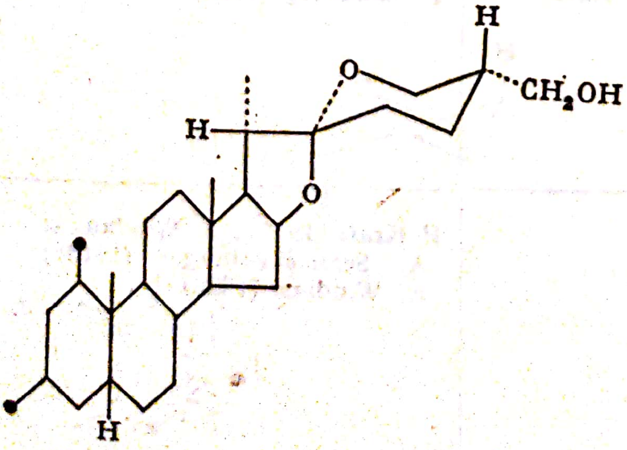
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	**Proprietăți fizice**	**Denumirea și produșii de hidroliză**
		Saponinele necercetate
Hecogenină 	cristale din eter p.t. 260—268 °C $[\alpha]_D^{25}+10°$ (cloroform)	Saponinele necercetate
Izocarneagenină 	p.t. 242—244 °C $[\alpha]_D-63{,}4°$	Saponina necercetată

Tabela 15 (*continuare*)

nina	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
	Chlorogalum pomeridianum (*tuberculi*), *Trigonella foenum-graecum* (seminţe), *Manfreda gigantea*, *Hesperaloe funifera*, *Hosta plantaginea*, *sieboldiana* (rădăcină) şi *longipes* (planta întreagă)	C. R. Noller şi colab. (1959); R. E. Marker şi colab. (1943, 1947); K. Takeda şi colab. (1956)
	Hechtia texensis, *Agave* mai multe specii, *Maguey*, cîteva specii, *Hesperaloe funifera*, *Yucca*, cîteva specii, *Polianthes tuberosa* (*tuberculi*)	R. E. Marker şi colab. (1943, 1947); M. E. Wall (1954, 1955); K. Takeda şi colab. (1955); A. A. Davidar şi M. B. E. Fayez (1960)
	Reineckia carneia	K. Takeda şi colab. (1963)

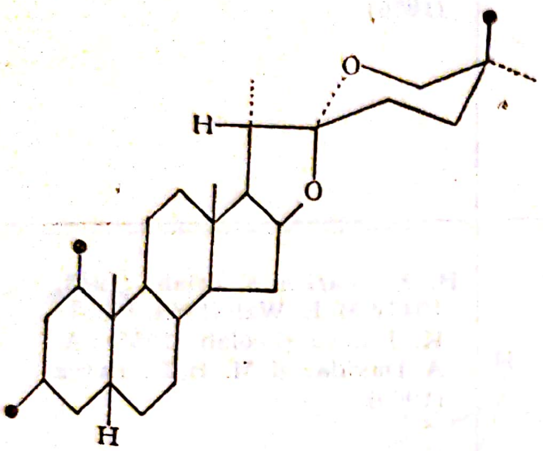
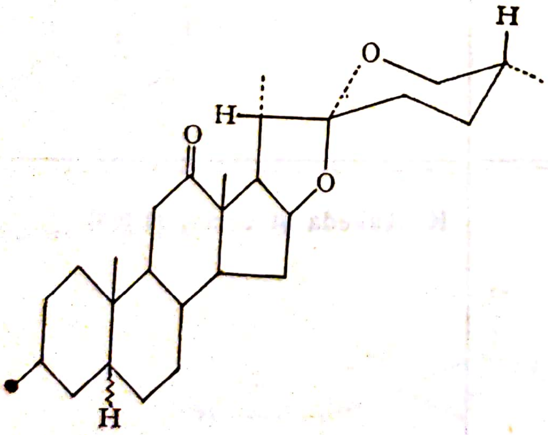
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Izoreineckiagenină 	p.t. 240—242 °C $[\alpha]_D$ —65,7°	Saponina necercetată
Jimogenină 		Saponina necercetată
Lilagenină (Liligenină) probabil C_{25}-epimerul yucageninei	cristale din etanol p.t. 245—246 °C	

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
	Reineckia carneia	K. Takeda şi colab. (1963)
		R. E. Marker şi N. Applezweig (1950)
	Lilium rubrum magnificum şi *humboldtii* (bulbi)	R. E. Marker şi colab. (1940, 1943, 1947); J. Pataki şi colab. (1951)

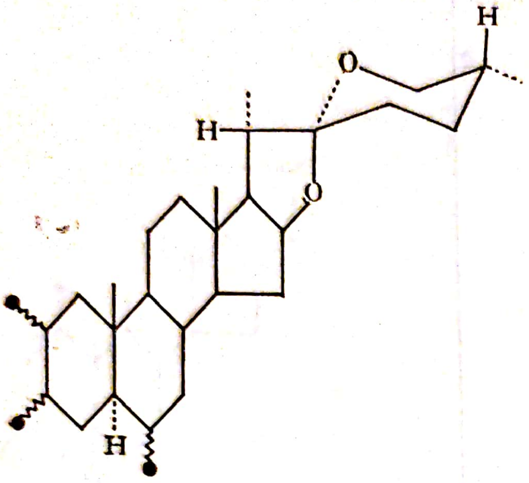
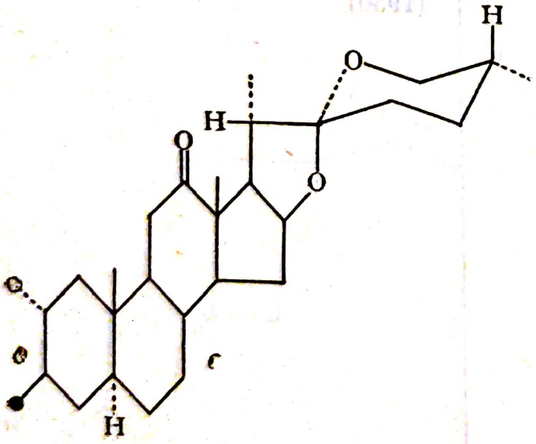
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea şi formula chimică	Proprietăţi fizice	Denumirea şi produşii de hidroliză
Magogenină 	cristale din eter p.t. 284 °C	Saponina necercetată
Manogenină 	cristale din eter p.t. 241—245 °C $[\alpha]_D^{25}$ −5° (cloroform)	Saponinele necercetate
Marcogenină C_{25}-epimerul samogeninei	cristale din metanol p.t. 256—257 °C $[\alpha]_D^{25}$ −70,3° (cloroform)	

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăţi fizice	**Găsit în**	**Autori**
	Maguey cacaya (plante tinere)	R. E. Marker (1947)
	Manfreda maculosa, tigrina şi *gigantea, Agave* mai multe specii i *Hesperaloe funifera, Yucca schottii*	R. E. Marker şi colab. (1943, 1947); M. E. Wall (1954); N. L. Wendler şi H. L. Slates (1955)
	Yucca, diferite specii (frunze), *Anemarrhena asphodeloides* (rizomi)	M. E. Wall şi colab. (1953); K. Takeda şi colab. (1955)

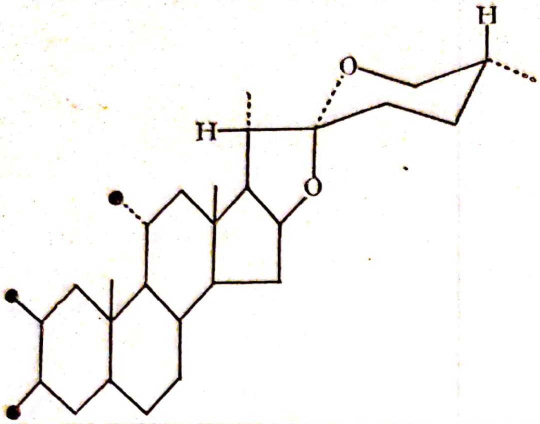
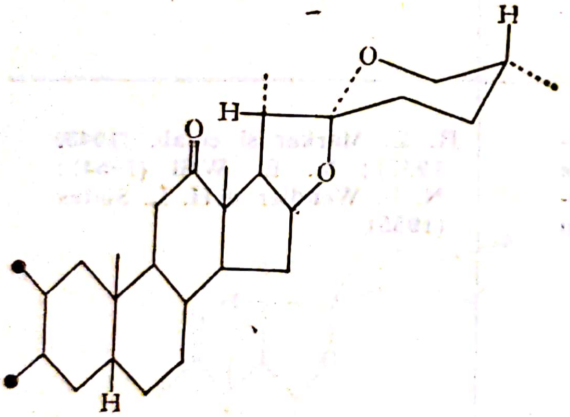
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Metagenină 	diacetatul p.t. 240–242 °C	
Mexogenină 	cristale din eter p.t. 246–247 °C	Saponinele necercetate
Neogitogenină probabil C_{25}-epimerul gitogeninei	cristale din eter p.t. 248 °C	Saponinele necercetate
Neomanogenină C_{25}-epimerul manogeninei	cristale din eter p.t. 242 °C	Saponinele necercetate
Neomexogenină probabil C_{25}-epimerul manogeninei	cristale din metanol diluat și acetonă p.t. 221–222 °C	Saponinele necercetate
Neotigogenină probabil C_{25}-epimerul tigogeninei	ace din metanol p.t. 202–204 °C $[\alpha]_{D}^{25}$ −65° (cloroform)	Saponinele necercetate

Tabela 15 (continuare)

niha	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
	Metanarthecium luteo-viride	K. Takeda și K. Hamamoto (1960); K. Takeda și colab. (1961)
	Samuela carnerosana, Yucca schottii, Agave funkiana (plante tinere)	R. E. Marker și colab. (1943, 1947); C. Djerassi și J. Fishman (1955)
	Agave striata (flori și tulpină), *Yucca schottii* (fructe)	R. E. Marker și J. Lopez (1947)
	Agave striata (plante tinere), *Yucca schottii* (fructe)	R. E. Marker și J. Lopez (1947)
	Agave roezliana (plante tinere)	R. E. Marker și J. Lopez (1947)
	Chlorogalum pomeridianum, Agave striata, Yucca schottii, Agave sisalana	L. H. Goodson și C. R. Noller (1939); R. E. Marker și J. Lopez (1947); R. K. Callow și V. H. T. James (1954)

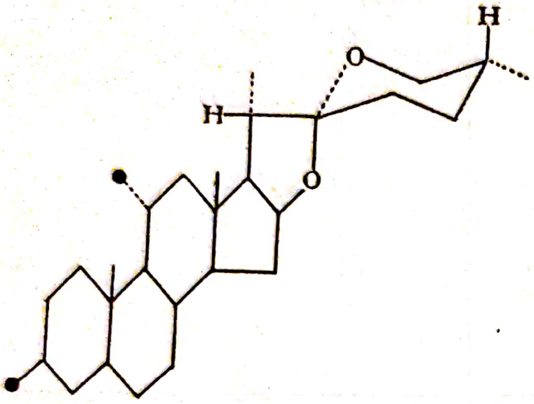
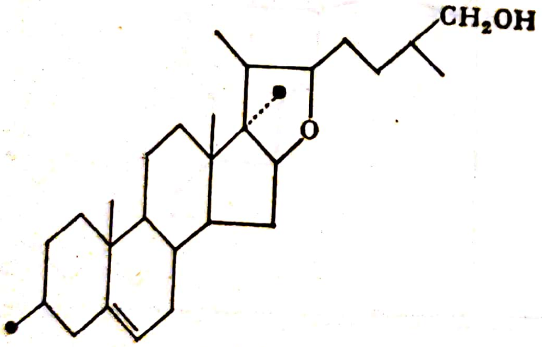
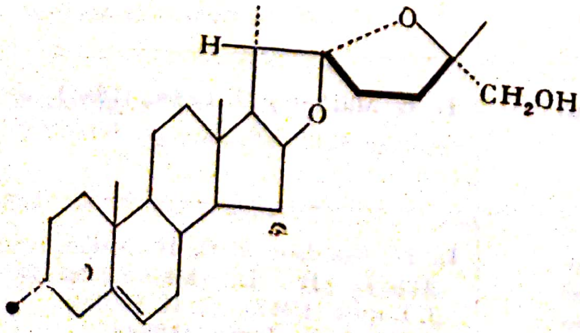
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Nogiragenină 		
Nologenină 	plăcuțe din eter p.t. 265–270 °C	Nolonină : glucida neidentificată
Nuatigenină 	p.t. 210–214 °C $[\alpha]_D^{23}$ –93° (cloroform)	Glicozid P (restul glucidic necercetat)

Tabela 15 (continuare)

nina	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
	Metanarthecium luteo-viride	K. Takeda și colab. (1961)
cristale din etanol p.t. (desc.) 280—285°C	*Trillium erectum* (rădăcină), *Dioscorea mexicana*	R. E. Marker și colab. (1943, 1947); R. E. Marker și J. Lopez (1947)
	Solanum sisimbriifolium (rădăcină)	R. Tschesche și K. H. Richert (1964)

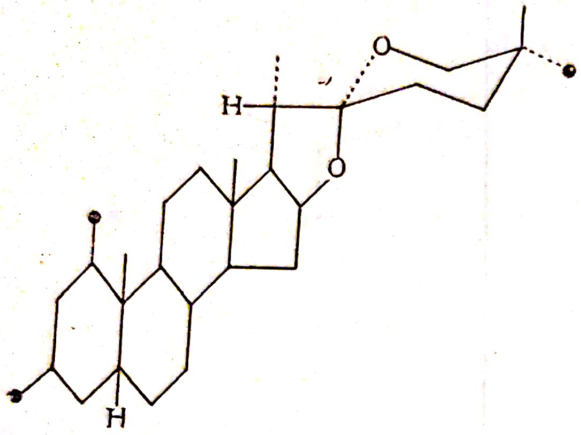
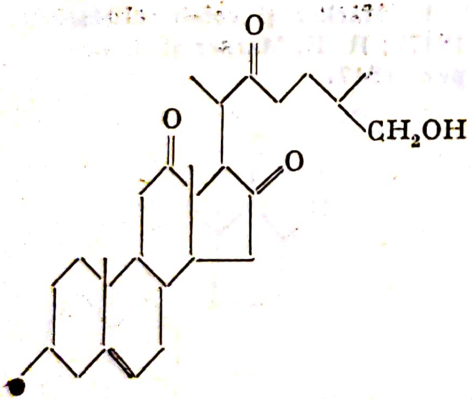
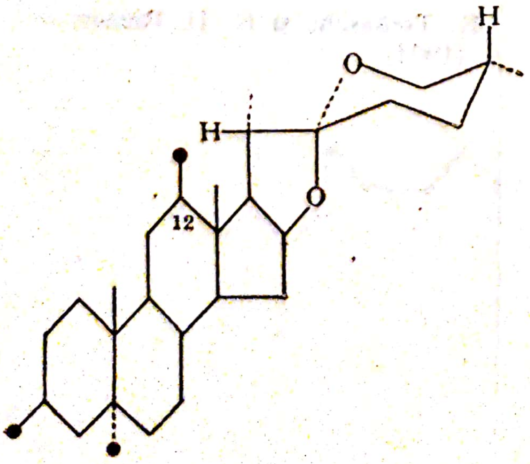
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Reineckiagenină 	p.t. 278—280 °C $[\alpha]_D -70{,}6°$	Saponina necercetată
Ricogenină 	p.t. 225—227 °C	Riconină glucida neidentificată
Rocogenină 	cristale p.t. 220—221 °C $[\alpha]_D^{24} -63{,}8°$ (acetonă)	Saponina necercetată

Tabela 15 (continuare)

nina	Găsit în	Autori
Proprietăți fizice		
	Reineckia carneia	K. Takeda și colab. (1963)
p.t. (desc.) 285–289 °C	*Dioscorea macrostachya*	R. E. Marker (1949)
	Agave gracilipes și *americana*	R. E. Marker și colab. (1943); R. Hirschmann și colab. (1952); N. A. Sserova și O. Ss. Madajeva (1958)

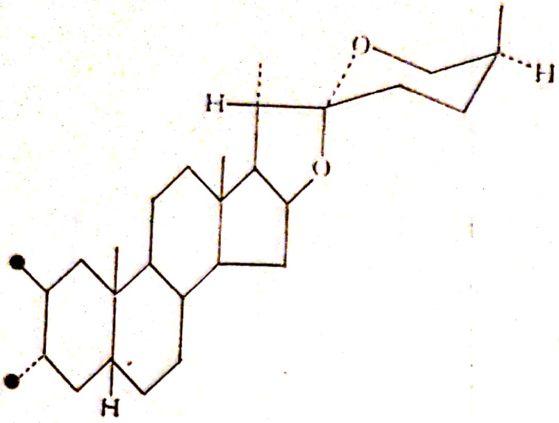
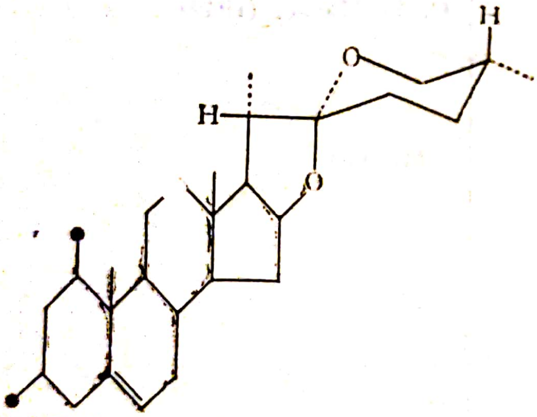
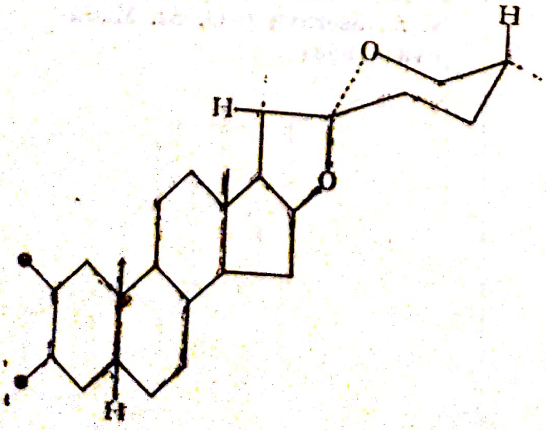
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Rodea-sapogenină 	p.t. 293—295 °C $[\alpha]_D$ —72° (cloroform)	Saponina necercetată
Ruscogenină 	p.t. 205—210 °C $[\alpha]_D^{19}$ —127° (cloroform)	Saponina necercetată
Samogenină 	cristale din metanol p.t. 202—210 °C $[\alpha]_D^{25}$ —74° (cloroform)	Saponinele necercetate

Tabela 15 (continuare)

nina	Găsit în	Autori
Proprietăţi fizice		
	Rhodea japonica	H. Nawa (1955)
	Ruscus aculeatus	H. Lapin şi Ch. Sannié (1955); D. Burn şi colab. (1957); H. Lapin (1957)
	Samuela carnerosana, *Yucca schottii*, *Agave funkiana* (plante tinere), *Yucca aloifolia*	R. E. Marker şi colab. (1943, 1947); R. E. Marker şi J. Lopez (1947); S. Heitz şi colab. (1954); C. Djerassi şi J. Fishman (1955)

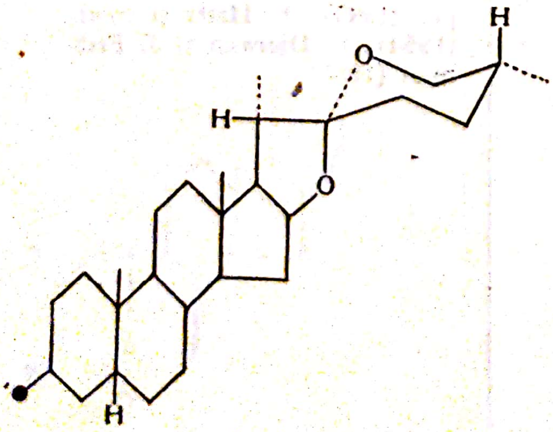
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea şi formula chimică	Proprietăţi fizice	Denumirea şi produşii de hidroliză
Sarsasapogenină (Parigenină) C_{25}-epimerul smilageninei	ace din etanol p.t. 200 °C $[\alpha]_D^{25}$ −78° (cloroform)	Sarsasaponină: sarsasapogenină + 2 mol D-glucoză + L-ramnoză
		Martecium-saponină: sarsasapogenină + L-arabinoză + D-galactoză + D-xiloză + D-glucoză
		Sarsasaponină: sarsasapogenină + 2 mol D-glucoză + L-ramnoză
		Sarsasaponină: sarsasapogenină + D-glucoză + D-galactoză
Smilagenină (Izosarsasapogenină) 	ace fine din etanol p.t. 183—189 °C $[\alpha]_D^{25}$ −61° (metanol)	Saponinele necercetate
		Smilonină: smilogenină + 5 resturi de glucide

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
	Asparagus officinalis (rădăcină), *Agave attenuata* şi *roezliana*, *Lechuguilla espadilla morado*, *Smilax lanceolata* şi *rotundifolia*, *Yucca* mai multe specii, *Anemarrhena asphodeloides* (rădăcină), *Nartecium asiaticum*, *Dioscorea bartlettii*	F. B. Power şi H. H. Salway (1914); J. Scheer şi colab. (1955); R. E. Marker şi colab. (1940, 1943, 1947); K. Takeda şi colab. (1953, 1955); M. E. Wall (1954); O. Ss. Madajeva (1958); T. Okanishi şi A. Shimaoka (1956)
	Narthecium ossifragum	A. Stabursvik (1954)
cristale din etanol diluat p.t. (desc.) 241—245 °C	*Yucca schottii* (fructe)	F. A. Flückiger (1877); W. v. Schulz (1892); A. W. van der Haar (1929); R. E. Marker şi J. Lopez (1947)
p.t. 282—284 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20}$ −41,84° (piridină)	*Yucca filamentosa* (rădăcină)	N. A. Sserova şi O. Ss. Madajeva (1958)
	Jamaica sarsaparilla (rădăcină), *Agave* cîteva specii, *Yucca* mai multe specii, *Zigadenus glaberrimus*, *nutalii*	F. A. Askew şi colab. (1936); R. E. Marker şi colab. (1943); M. E. Wall şi colab. (1954); J. Scheer şi colab. (1955); O. Ss. Madajeva (1958)
cristale din etanol p.t. (desc.) 235—237 °C	*Yucca schottii* (flori), *Agave funkiana* şi *lophantha*	R. E. Marker şi J. Lopez (1947)

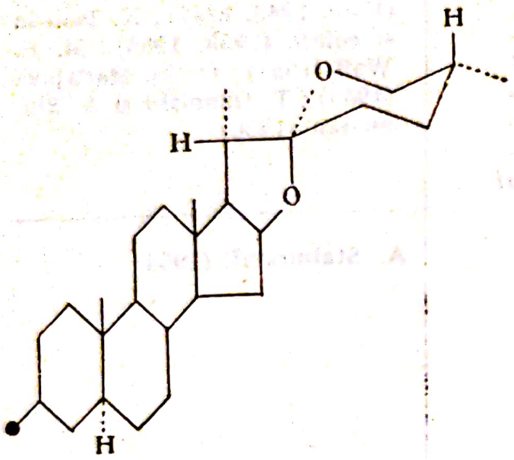
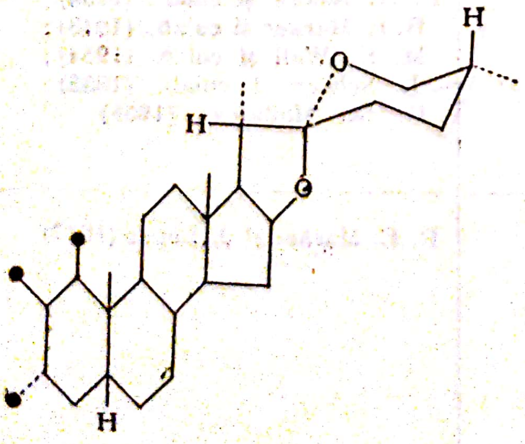
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea şi formula chimică	Proprietăţi fizice	Denumirea şi produşii de hidroliză
Tigogenină 	prisme din acetonă, foiţe din etanol p.t. 206—208 °C $[\alpha]_D^{18} -67°$ pînă la $-70°$ (cloroform)	Saponinele necercetate
		Amolonină : tigogenină + 2 mol D-glucoză + D-galactoză + 2 mol L-ramnoză
		Tigonină : tigogenină + 2 mol D-glucoză + D-galactoză + D-xiloză
Tocorogenină 	p.t. 309—312 °C	

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
	Digitalis purpurea (frunze), *Agave lophantha, stricta purpurea* şi *schottii, Allium tricoccum, Hesperaloe parviflora, Maguey Canon del Albra, Yucca whipplei, Polianthes tuberosa, Agave* multe specii, *Yucca* cîteva specii şi alte *liliacee* şi *amarilidacee, Solanum curtipes, melanocerasum* şi alte specii de *Solanum*	W. A. Jacobs şi E. E. Fleck (1930); R. E. Marker şi colab. (1943); K. Takeda şi colab. (1955); M. E. Wall şi colab. (1954); O. Ss. Madajeva (1958); V. Cerný şi L. Lábler (1959)
ace din etanol $[\alpha]^{23}_{546}$ −75,5° (piridină)	*Chlorogalum pomeridianum*	P. C. Jurs şi C. R. Noller (1936)
fulgi albi din etanol, sinterizează de la 220 pînă la 260 °C	*Digitalis lanata* şi *ferruginea* (frunze)	R. Tschesche (1936); R. M. Appel şi O. Gisvold (1954)
	Dioscorea tokoro Makino	T. Okanshi şi A. Shimaoka (1956); K. Morita (1959)

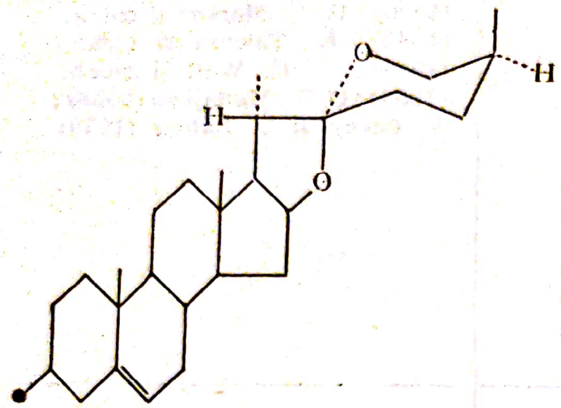
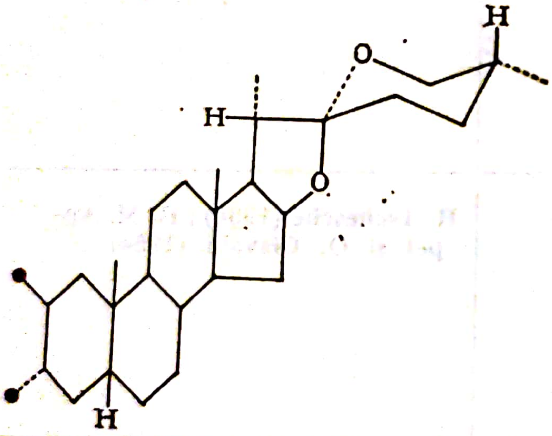
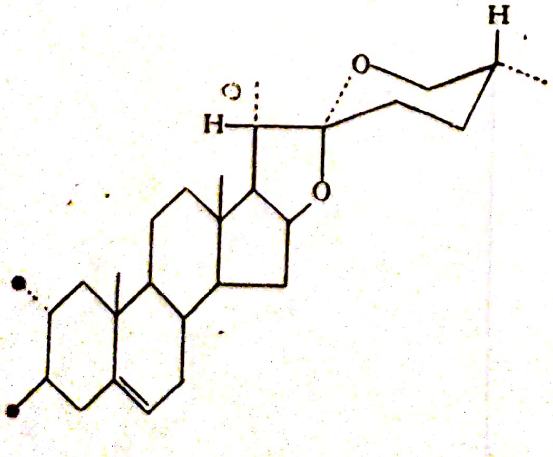
Agliconul (sapogenina)		Sapo
Denumirea și formula chimică	Proprietăți fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Yamogenină 	p.t. 200—201 °C $[\alpha]_D - 121,3°$	Saponina necercetată
Yonogenină (Episamogenină) 	p.t. 240—243 °C $[\alpha]_D^{20} - 53°$ (cloroform)	Saponina necercetată
Yucagenină 	ace sau plăci din metanol p.t. 243—250 °C $[\alpha]_D^{25} - 120°$ (cloroform)	Saponinele necercetate Yucanină: yucagenină +3 mol D-galactoză + 1 mol pentoză

Tabela 15 (continuare)

nina		
Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
	Dioscorea testudinaria, Solanum dulcamara	R. E. Marker şi colab. (1943, 1947); M. E. Wall şi colab. (1955); P. M. Boll (1962)
	Dioscorea tokoro Makino	K. Takeda şi colab. (1958, 1961)
	Yucca schottii, elata şi *flaccida, Lilium rubrum magnificum, Agapanthus,* diferite specii, *Nolina greenii*	R. E. Marker (1943, 1947); M. E. Wall şi colab. (1954); T. Stephen (1956)
cristale din etanol p.t. (desc.) 275–278°	*Yucca schottii* (rădăcină)	R. E. Marker şi colab. (1947)

ninei de acest tip se produce ciclizarea cu formarea ciclului spirocetalic cu configurație izo. Prin folosirea spectrelor în IR s-a dovedit că și în aceste saponine există structură spirocetalică (E. S. Rothman și colab., 1952). Cercetările s-au efectuat îndeosebi pe yucanină.

În raport cu numărul mare de sapogenine studiate, numărul saponinelor cercetate este redus. Aceasta se datorește pe de-o parte dificultăților întîmpinate la izolare și pe de altă parte importanței reduse din punct de vedere practic pe care o prezintă saponinele față de sapogenine.

Pentru obținerea hormonilor steroidici sînt valoroase sapogeninele, de aceea drogul se prelucrează după fermentarea materialului vegetal sau după hidroliza extractelor.

SAPONINE TRITERPENOIDICE ȘI ALȚI GLICOZIZI TERPENOIDICI

Terpenoidele sînt principalii constituenți ai uleiurilor eterice (v. p. 1286). Un număr relativ mare de triterpenoide constituie însă agliconi ai unor saponine. În ultimii ani s-a dovedit participarea și a unor diterpenoide la formarea unor glicozizi. După cum s-a mai arătat nu toți glicozizii triterpenoidici au proprietăți de saponine.

Sapogenine și alți agliconi triterpenoidici aparțin în primul rînd triterpenilor de tip oleanic, respectiv de tip β-amirinic. Un număr mai redus aparțin tipului ursanic și lupanic, respectiv α-amirinic și lupeolic (v. p. 1695). Proprietățile fizice și chimice sînt comune cu ale triterpenoidelor care apar libere în natură. Diferitele sapogenine se deosebesc prin anumite grupări funcționale cu oxigen. Cele mai multe sapogenine și agliconi triterpenoidici au la C_{17} o grupare carboxilică și numai la cîțiva reprezentanți se găsește la C_{17} o grupare mai puțin oxidată, aldehidică sau alcoolică primară. Gruparea carboxilică conferă caracter acid saponinelor și altor glicozizi triterpenoidici. În unele saponine gruparea carboxilică este esterificată cu o glucidă.

Pe lîngă gruparea hidroxilică de la C_3 se mai găsesc grupări hidroxilice și la $C_{1,\ 2,\ 15\ \text{și}\ 16}$.

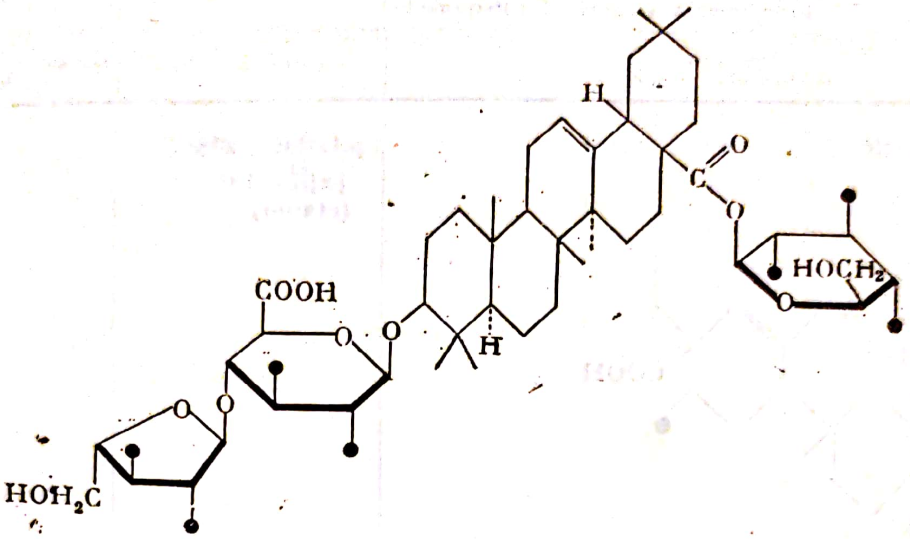
Ca și la triterpenoidele libere în locul unora dintre grupările metilice se pot găsi grupări alcoolice sau aldehidice.

Sapogeninele și alți agliconi triterpenoidici precum și glicozizii lor sînt înscriși în tabela 16 (în ordine alfabetică).

Glucidele care iau parte la constituția saponinelor și altor glicozizi triterpenoidici sînt D-glucoza, D-galactoza, L-ramnoza, D-fructoza, D-xiloza și L-arabinoza, precum și acizii D-glucuronic și D-galacturonic.

Saponinele triterpenoidice, ca și cele steroidice, conțin mai multe resturi de monoglucide. Localizarea resturilor glucidice în molecula saponinei sau a glicozidului nu este precizată decît în puține cazuri.

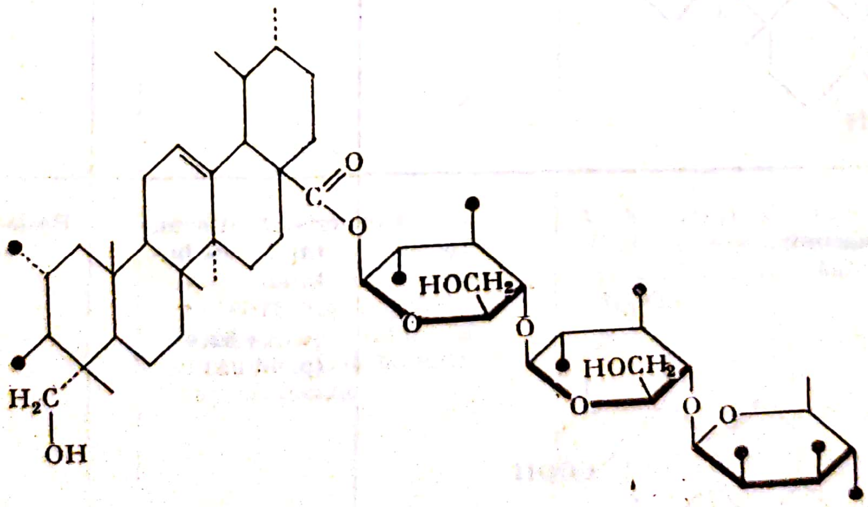
Astfel, **aralozidul A** este un triozid al acidului oleanolic care prin hidroliză eliberează D-glucoză, L-arabinoză și acid D-glucuronic. Numai L-arabinoza și acidul D-glucuronic, sub formă de biglucidă, sînt legați glicozidic, pe cînd D-glucoza esterifică gruparea carboxilică a acidului oleanolic (V. E. Vaskovsky şi colab., 1962)



Aralozid A

O structură de acelaşi tip are şi *gipsozidul*, care conţine legat glicozidic o tetraglucidă iar esteric o pentaglucidă (N. K. Kochetkov şi colab., 1963).

Asiaticozidul, considerat triozidul acidului asiatic este un ester, restul glucidic, format din 2 moli de D-glucoză şi L-ramnoză, fiind legat de aglicon printr-o legătură esterică (J. Polonsky şi colab., 1949, 1961)

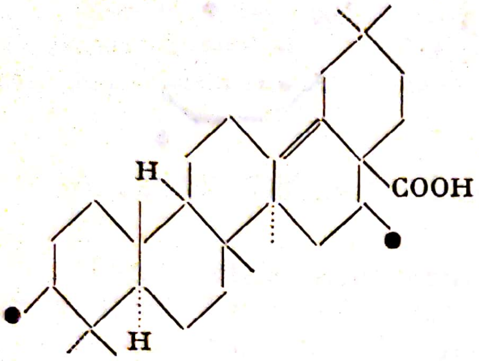
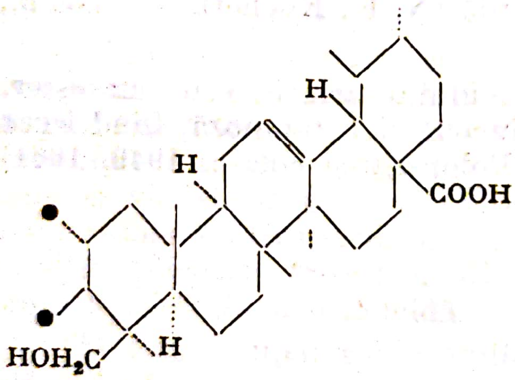
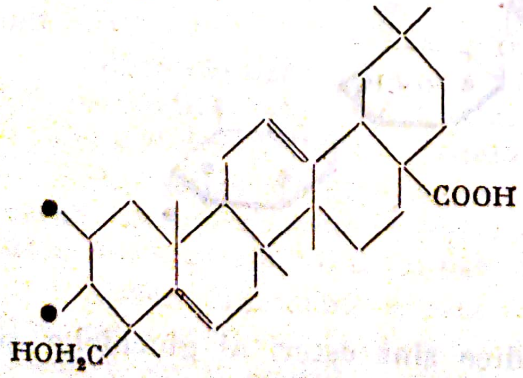


Asiaticozid

Probabil şi alte saponine terpenoidice sînt esteri ai glucidelor şi nu glicozizi propriu-zişi.

Tabela

Saponine și alți glico

Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Acid albigenic 	p.t. 246–248° C $[\alpha]_D^{31}$ $-13°$ (etanol)	
Acid asiatic (Acid damarolic) 	prisme sau ace p.t. 325–326°C $[\alpha]_D$ $+51°$ (alcool) $+53°$ (piridină)	Asiaticozid (v. p. 1125)
Acid basic (Mimusosapogenină, Basiasapogenină) 	cristale din metanol sau butanol p.t. 316°C $[\alpha]_D$ $+82{,}4°$ (piridină)	Basia-saponină

16

zizi triterpenoidici

glicozidul Constante fizice	Găsit în	Autori
	Albizzia lebbeck	A. K. Barna şi S. P. Raman (1962)
ace sau prisme din etanol diluat p.t. (desc.) 230—233°C $[\alpha]_D - 14°$ (etanol)	*Hydrocotyle asiatica* (frunze şi tulpină)	J. E. Bontems (1943); P. Boiteau şi colab. (1949); S. C. Bhattacharyya şi B. Lythgoe (1949); B. Lythgoe şi S. Trippett (1949); S. Brewis şi T. Halsale (1961); J. Polonsky şi M. L. Zylber (1961)
	seminţe de *Achras sapota, Mimusops elengi, Bassia latifolia, butyracea, parkii* şi *longifolia, Misops hexandra* şi *djave, Dumaria heckelii, Payena lucida*	A. W. Haar şi colab. (1929); B. J. Heywood şi colab. (1939); T. J. King şi J. P. Yardley (1961)

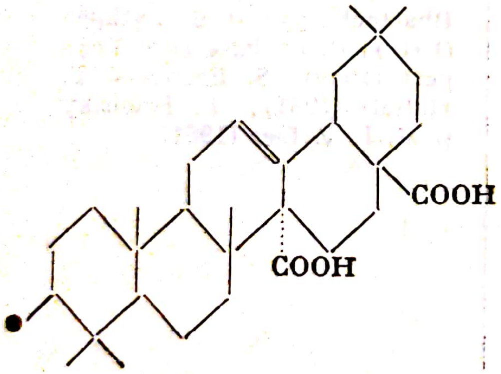
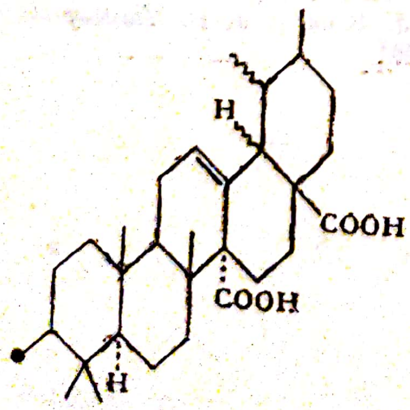
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Saponină din lemnul de *Mimusops heckelii*: acid bassic + glucoză + xyloză + acid glucuronic
		Saponină din lemnul de *Minusops heckelii*: acid bassic + D-glucoză + L-ramnoză + D-xiloză
Acid cincholic 	p.t. 265—268°C $[\alpha]_D^{20}$ +118°	Glicozid B: acid cincholic + D-glucometiloză
Acid chinovic 	plăcuțe p.t. (desc.) 298°C $[\alpha]_D^{16}$ +87° (soluție de KOH)	Chinovină: acid chinovic + chinovoză în poziția 3

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
		W. Sandermann şi A. W. Barghoorn (1955)
		F. E. King şi colab. (1955)
p.t. 193–195°C $[\alpha]_D^{19}$ +78° (etanol)	Cortex Chinae	I. Duphorn (1961) G. Snatzke şi H. W. Fechlhaber (1963)
foiţe sau ace din etanol diluat p.t. (desc.) 235°C $[\alpha]_D^{16}$ +59° (etanol)	specii de *Cinchona*, *Potentilla silvestris* (rădăcină), acidul liber în *Zygophillum coccineum*, *Mitragyne inermis* (scoarţă şi frunze)	Pelletier şi Caventou (1821); H. Hlasiwetz (1859); O. Remhold (1868); G. Soliman (1939); G. M. Badger şi colab. (1950); A. Zürcher şi colab. (1954)

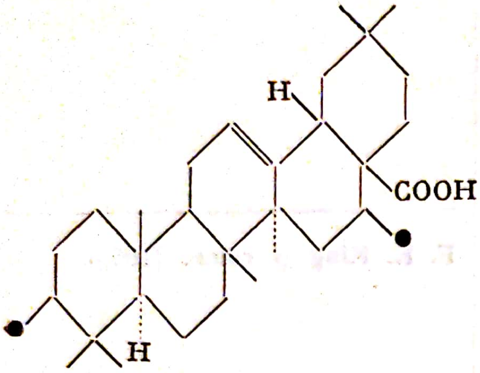
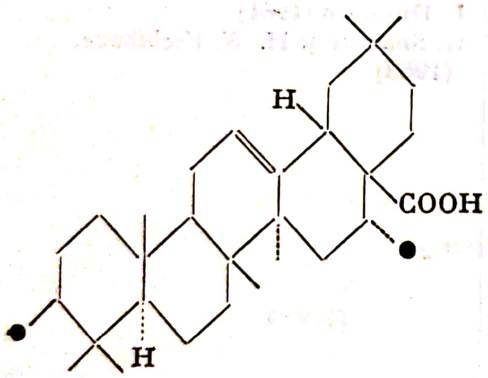
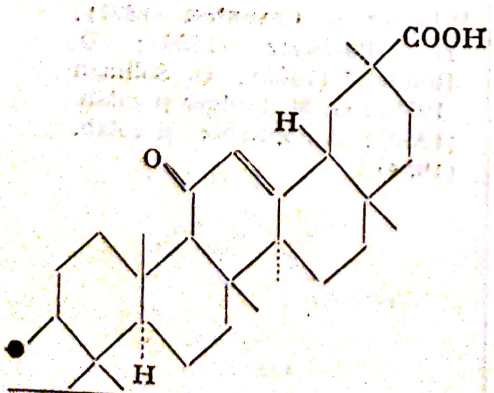
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Acid cochalic 	plăcuțe din metanol p.t. 303—306°C $[\alpha]_D+58°$ (dioxan)	
Acid echinocistic 	ace din etanol p.t. (desc.) 305—312°C $[\alpha]_D^{26}+27,7°$ (etanol)	Echinocistis saponină Museninǎ
Acid glicirhetinic (Glicirhetină) 	ace mari din acetat de etil +ligroină p.t. 297—298°C $[\alpha]_D+162°$ (cloroform)	Acid glicirhizinic (glicirhizină) : acid glicirhetinic +2 mol acid glucuronic în poziția 3
Acid lucernic $C_{30}H_{46}O_7$ adid trihidroximono-lacton-monocarboxilic		

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Myrtillocactus cochal (tulpină)	C. Djerassi şi G. H. Thomas (1954, 1955)
	Echinocystis fabacea (rădăcină), *Strophanthus* diferite specii (seminţe)	J. Bergsteinsson şi C. R. Noller (1934); D. Frazier şi C. R. Noller (1944); B. Bischof şi colab. (1949); D. Jeger (1948); D. H. R. Barton şi colab. (1956)
p.t. 215–220°C	*Albizzia anthelmintica*	R. Tschesche şi D. Forstmann
pulbere albă higroscopică p.t. circa 220°C	*Glycyrrhiza glabra* (rădăcină), *Periandra mediterranea* (rădăcină), *Pradosia lactescens* (scoarţă), *Polypodium vulgare* (rizom)	Robiquet (1809); L. Ruzicka şi H. Lenenberger (1936); C. A. Marsh şi G. A. Levry (1956); A. Tschirch şi S. Gauchmann (1908); L. Fischer şi F. J. Goodrich (1930)
	Medicago sativa	A. L. Livingston (1959)

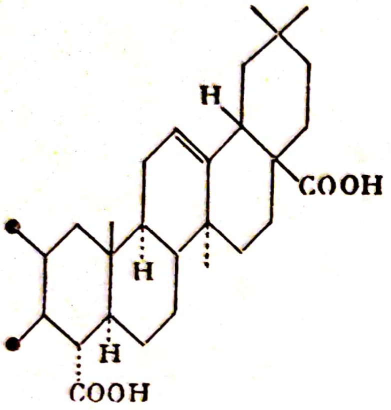
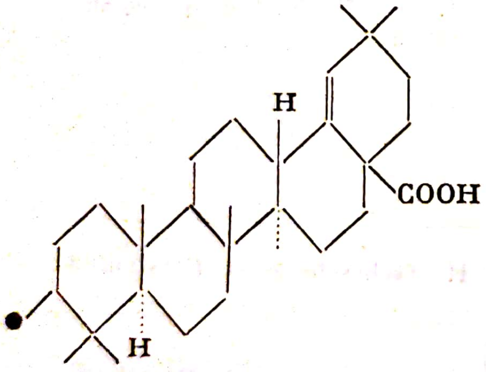
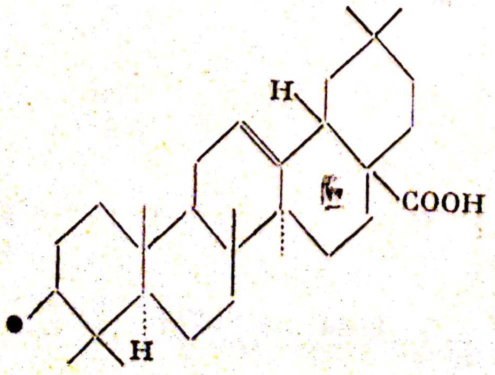
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Acid medicagenic 		Saponină
Acid morolic (Acid agauriolic) 	cristale din dioxan + metanol p.t. (desc.) 273°C $[\alpha]_D + 31°$ (cloroform)	Mora-saponină
Acid oleanolic (Cariofilină, Oleanol, Guageninǎ, Vitină etc.) 	ace din etanol p.t. 305—310°C $[\alpha]_D + 80°$ (metanol)	Saponină din *Beta vulgaris*: acid oleanolic + acid glucuronic

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Medicago sativa	C. Djerassi şi colab. (1957)
	Mora excelsa (lemn)	R. H. Farmer şi W. G. Campbell (1950); B. H. R. Barton şi C. J. W. Brooks (1950); J. Dussy şi A. Sosa (1951)
cristale fine din etanol p.t. 214—216°C $[\alpha]_D^{20}$ +31° (metanol)	*liber*: *Viscum album*, *Olea europaea* (frunze, fructe), *Vitis labrusca* (coaja fructelor), *Swertia japonica*, *Crataegus oxyacantha* (frunze), *Calendula officinalis* (petale) şi multe alte plante; *saponine*: *Beta vulgaris*, *Guajacum officinale* (scoarţă)	A. Winterstein şi W. Hämmerle (1931); F. B. Power şi F. Tutin (1908); J. Parisi şi G. de Vito (1931); K.S. Markley şi colab. (1938); T. Kariyone şi K. Kashigawa (1939); Th. Bersin şi A. M. Müller (1951, 1952); J. Zimmermann (1946); K. Smolenski (1911); K. Rehorst (1929); E. Hardegger şi colab. (1952)

Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
		Panaxsaponină : acid oleanolic + glucoză + $^1/_2$ mol arabinoză + ac. glucuronic
		Aralozid A (v.p. 1125)
		Aralozid B : acid oleanolic + D-glucoză 2 mol L-arabinoză + acid D-glucuronic
		Aralozid C : acid oleanolic + D-glucoză D-xiloză D-galactoză acid D-glucuronic
		Mubenină A și B

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
$[\alpha] + 25°$ (etanol)	şi lemn), *Momordica cochinchinensis, Aralia montana, chinensis* şi *japonica, Clematis paniculata* (rădăcină), *Entada scandens, Lemaireocereus thurberi* şi *longipinus, Achyranthes aspera, Patrinia intermedia*	E. Wedekind şi W. Schicke (1931); S. Kuwada şi Y. Fuwa (1935); J. Gedeon (1952); A. Winterstein şi G. Stein (1932); M. Kotake şi colab. (1933); Tschiwatari şi colab. (1944); J. Gedeon (1954); C. Djerassi şi colab. (1953, 1954); K. N. Khastgir şi P. S. Gupta (1958); N. A. Sserowa şi L. M. Utkin (1959)
pulbere amorfă din etanol p. desc. 195°C $[\alpha]_D - 3{,}6°$ (metanol)	*Panax repens* (rădăcină)	Y. Murayama şi T. Itagaki (1927); S. Aoyama (1929)
Sarea de amoniu desc. 290°C $[\alpha]_D^{20} - 40°$ (etanol)	*Aralia manschurica*	V. E. Vaskovsky şi colab. (1961, 1962)
Sare de amoniu desc. 250°C $[\alpha]_D^{20} - 16°$ (acetonă)		
Sare de amoniu desc. 260°C $[\alpha]_D^{20} - 1°$ (etanol)		
	Stauntonia hexaphylla	T. Takemoto şi K. Kometani (1965)

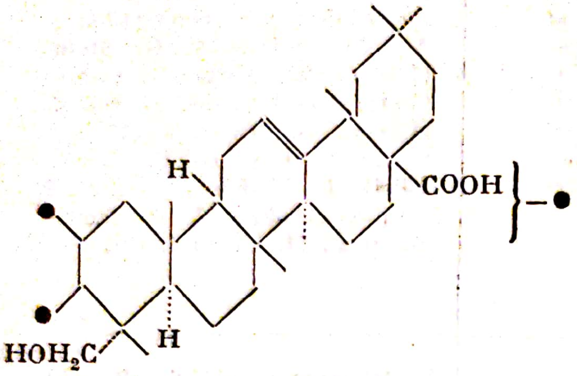
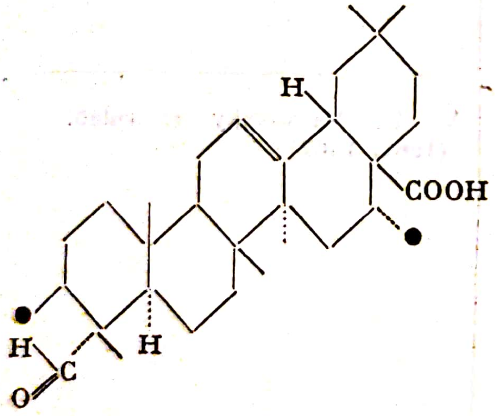
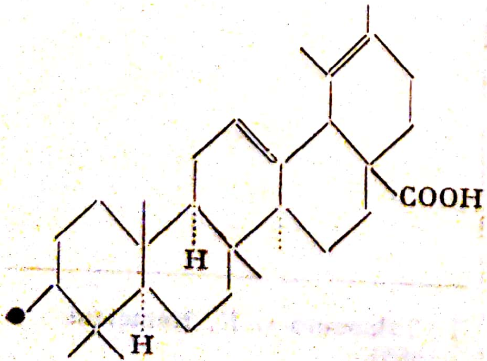
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Acid poligalacic 	p.t. 305°C	
Acid quilajaic **(Quilajasopogenină)** 	cristale din acetat de etil p.t. (desc.) 292—294°C $[\alpha]_D + 56{,}1°$ (piridină)	Quilajasaponină : acid quilajaic + galactoză + acid glucuronic sau galacturonic
Acid tomentosolic 	p.t. 285°C $[\alpha]_D + 18°$	Saponina necercetată

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Polygala paenea (rădăcini)	Polonsky şi colab. (1960, 1962)
substanţă amorfă, higroscopică	*Quillaja saponaria* (scoarţă)	L. Kofler (1927); D. F. Elliott şi colab. (1940); A. Windaus şi colab. (1926); O. Jeger (1950)
	Vangueria tomentosa	D. H. R. Barton şi colab. (1962)

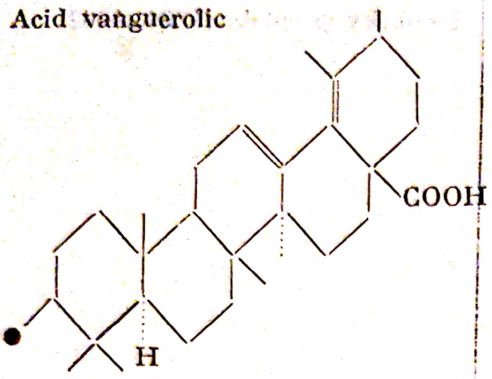
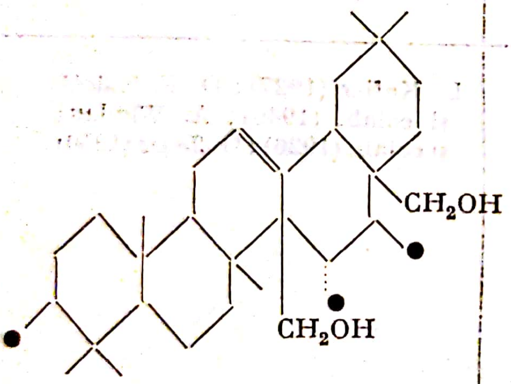
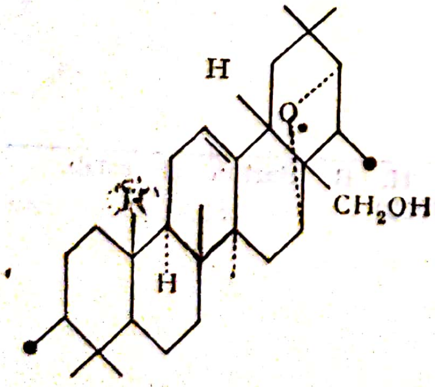
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Acid vanguerolic  	p.t. 273°C $[\alpha]_D$+306°	Vanguerină (saponină)
A_1-Barigenol (k-Schimanol)  	p.t. 300—302°C $[\alpha]_D$+4°	A_1-Barinină (k-schimagnină)
Baringtogenol D  	triacetatul p.t. 233—234°C $[\alpha]_D^{32}$+74°	Saponina necercetată
Castanogenină $C_{30}H_{46}O_6$	prisme din metanol p.t. 380—383 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20}$+107° (etanol absolut)	Castanospermum-saponină

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Vangueria tomentosa	K. W. Merz şi H. Tschubel (1939); D. H. R. Barton şi colab. (1962)
	Barringtonia asiatica (seminţe), *Schima kankaoensis* (scoarţă), *Pittosporum undulatum*	T. Nozoe şi T. Kinugase (1935); A. R. H. Cole şi colab. (1956)
	Barringtonia acutangula (fructe)	A. K. Barua şi colab. (1961); S. K. Chakraborti şi A. K. Barua (1962, 1963)
	Castanospermum australe	J. J. H. Simes (1950)

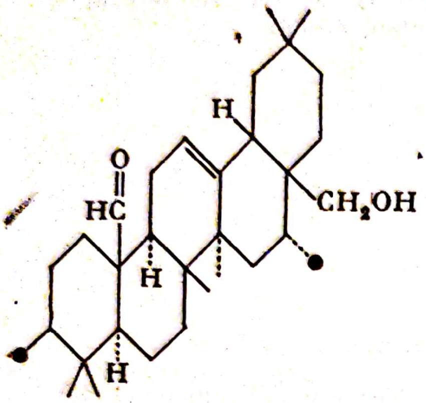
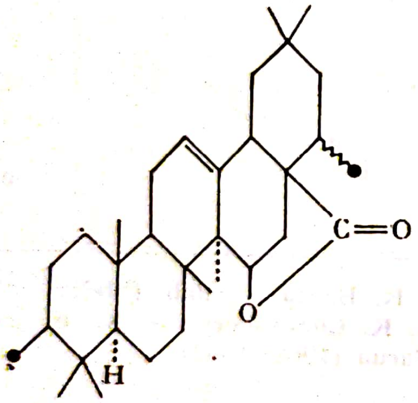
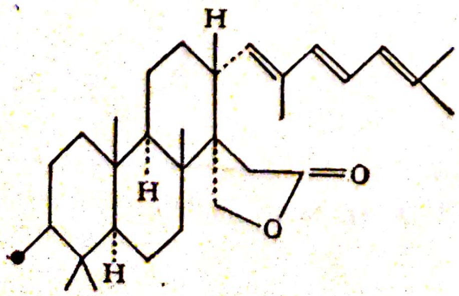
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Ciclamiretină 	p.t. 239–240°C $[\alpha]_D + 48°$ diacetatul p.t. 248–250°C	Ciclamină (saponină)
Dumortierigenină 	cristale din etanol p.t. 292–295°C $[\alpha]_D^{30} - 18{,}6°$ (cloroform)	
Ebelin-lactonă 	nestabilă la aer	Saponina necercetată

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
p.t. 254°C (desc.)	*Cyclamen europaea*	D. H. R. Barton şi colab. (1962)
	Lemaireocereus dumortieri	C. Djerassi şi colab. (1954, 1956)
	Emmenospermum alphitonioides	J. P. Bayer şi colab. (1958); J. J. H. Simes şi colab. (1959); G. A. Barclay şi colab. (1963)

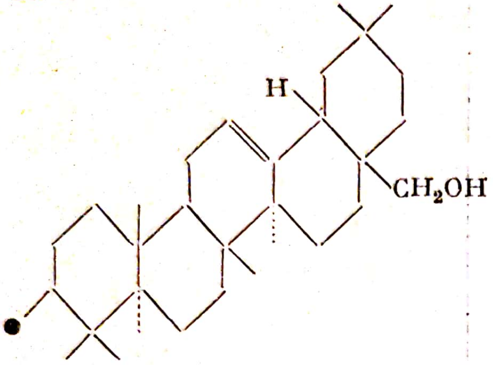
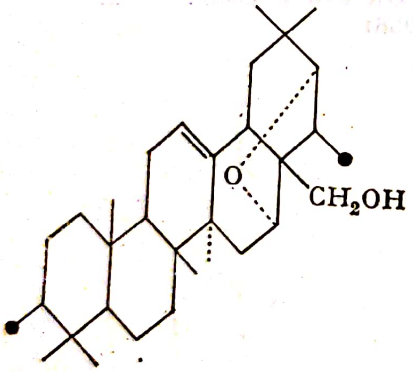
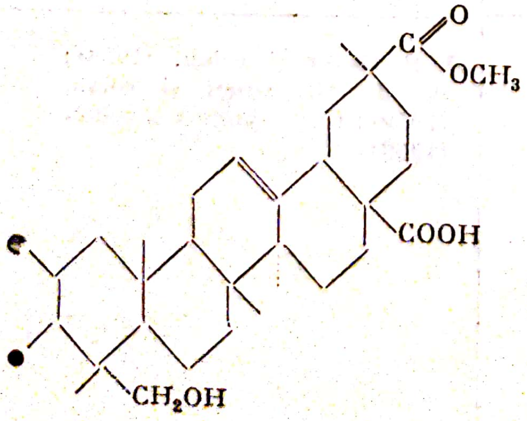
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Eritrodiol 	ace din acetonă p.t. 235—237°C $[\alpha]_D^{25}+78°\pm2°$ (cloroform)	
Escigenină (produs de dehidrare a protogeninei) 	ace fine p.t. 317—318°C $[\alpha]_D^{20}+46°$ (etanol) Protoescigenină : p.t. 310°C $[\alpha]_D+30,5°$ (etanol)	Escină : escigenină + D-xiloză + D-glucoză + acid D-glucuronic + acid α-metil-β-hidroxi butiric + acid acetic
Fitolacagenină 	p.t. (desc.) 317—318°C	Fitolacatoxină : fitolacagenină + D-glucoză + D-xiloză

Tabela 16 (continuare)

glicozidul		
Constante fizice	Găsit în	Autori
	Lemaireocereus longispinus, *hystrix* şi *griseus*; ca stearat în *Erythroxylum novogranatense* (fructe)	C. Djerassi şi colab. (1953); C. Djerassi şi A. E. Lippman (1954); C. Djerassi şi colab. (1956); J. Zimmermann (1932)
p.t. 220—230 °C	*Aesculus Hippocastanum* (seminţe)	O. Kofler (1927); A. Winterstein (1931); L. Ruzicka şi colab. (1949); O. Jeger (1950) D. Lorenz şi L. Marek (1960); R. Kuhn şi I. Löw (1963) R. Tschesche şi colab. (1963)
	Phytolaca americana	Z. F. Ahmed şi colab. (1949); G. H. Stout şi colab. (1964)

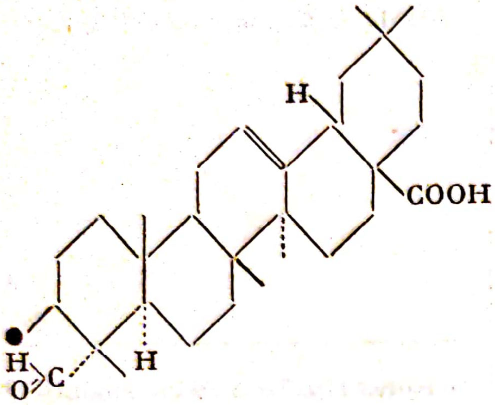
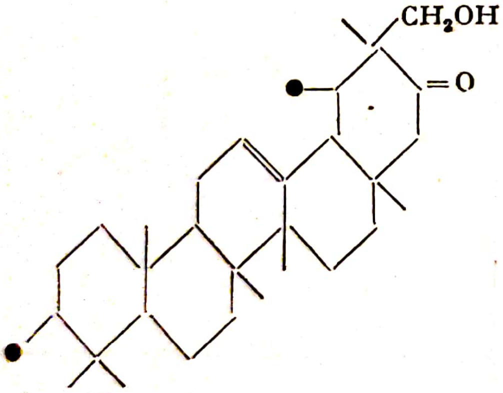
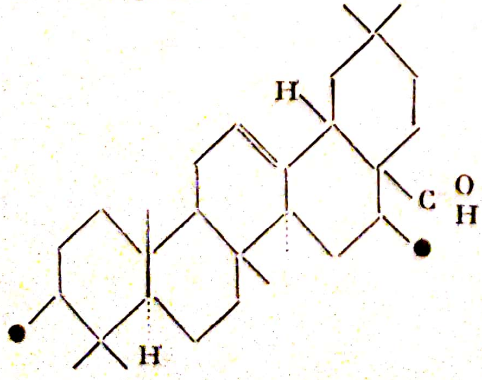
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Gipsogenină (Gipsofilasapogenină, Albasapogenină, Gitagenină) 	ace sau foițe din metanol p.t. 274–276°C $[\alpha]_D +91°$ (etanol)	Gipsofila-saponină (gipsozid A) : gipsogenină + arabinoză + ramnoză + glucoză + galactoză (constituție probabilă)
		Saponină nedeterminată
		Gitaginsaponină : gipsogenină + 4 mol glucoză
Gratiogenină 	ace din metanol sau etanol p.t. 191–196°C $[\alpha]_D +168°$ (cloroform)	Gratiolină (gratiozid) : gratiogenină + 2 mol glucoză. Nu are acțiune hemolitică
Gummosogenină 	cristale din metanol p.t. 251–252°C $[\alpha]_D^{25} +28°$ (cloroform)	

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Gypsophila struthium (rădăcină), *paniculata* și pacifica	Rochleder și Schwarz (1853); L. Rosenthaler (1905); A. W. van der Haar, (1927); P. Karrer și colab. (1924) N. K. Kochetkov și colab. (1963)
	Saponaria officinalis (rădăcină)	G. A. R. Kon și H. R. Soper (1940)
	Agrostemma githago (semințe)	E. Wedekind și A. Krecke (1926)
p.t. 268—274 °C $[\alpha]_D + 75°$ (etanol)	*Gratiola officinalis*	E. Marchand (1845); F. Retzlaff (1902); R. Tschesche și A. Heesch (1952)
	Machaerocereus gummosus	C. Djerassi și colab. (1954)

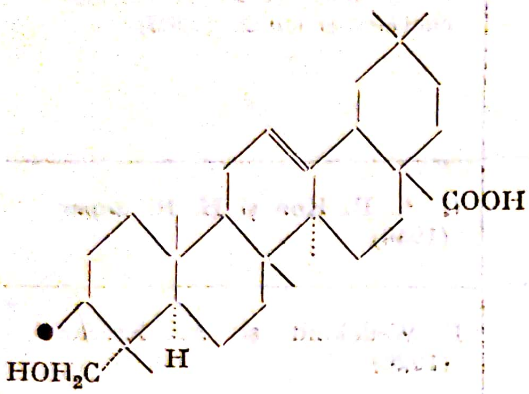
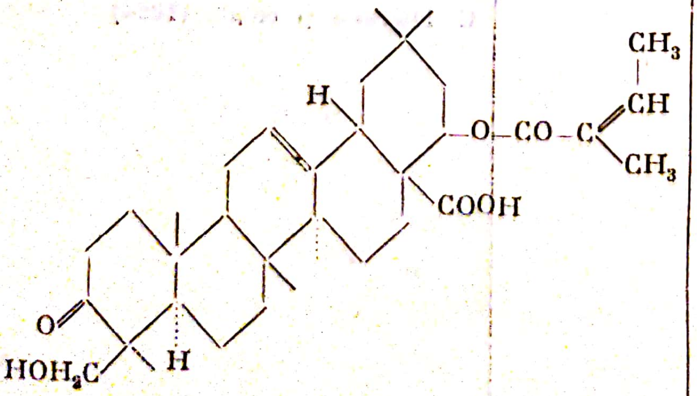
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Hederagenină (Hederidină, Melanthigenină, Calosapogenină) 	prisme din etanol p.t. (desc.) 332–334°C $[\alpha]_D^{9}$ +81° (piridină) $[\alpha]_D^{21}$ +70° (metanol + cloroform)	Hederacozid A saponină : hederagenină + arabinoză + glucoză
		Hederină saponină : hederagenină + arabinoză + ramnoză
		Sapindus-saponină : hederagenină + ramnoză + fructoză + arabinoză
		Galactozidul hederageninei
		Kalopanax-saponină A : hederagenină + L-arabinoză + L-ramnoză
		Mubenină C. : Hederagenintetrozid
Icterogenină A și C 	A : bastonașe din metanol p.t. 239–241° C C : ace din metanol dil. p.t. 155–160 °C Combinația C este un hidrat al combinației A. $[\alpha]_D$ +63,5° (etanol)	

Tabela 16 (continuare

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
ace fine din etanol + acetonă p.t. 257–260°C	*Hedera helix* (lemn, frunze)	J. J. Scheidegger și E. Cherbuliez (1955)
ace din etanol p.t. 256–257°C $[\alpha]_D^{10}$ +9,7° (etanol)	*Hedera helix* (frunze), *Palyscias nodosa*	A. W. van der Haar (1912); J. J. Scheidegger și E. Cherbuliez (1955)
	Sapindus rarak, (coaja fructelor) și *utilis*	O. May (1906); E. Winterstein și H. Blau (1911)
	Holbaellia latifolia și *angustifolia* (lemn)	A. K. Mitra și P. Karrer (1953)
p.t. (desc.) 226–229 °C $[\alpha]_D^{20}$ +13,5° (etanol)	*Kalopanax septemlobus*	A. I. Horlin și A. G. Veniaminov (1964)
	Stauntonia hexaphylla	T. Takemoto și K. Kometani (1965)
	Lippia rehmanni	C. Rimington și J. J. Quin (1936); G. C. S. Roets (1938); D. H. R. Barton și P. de Mayo (1954)

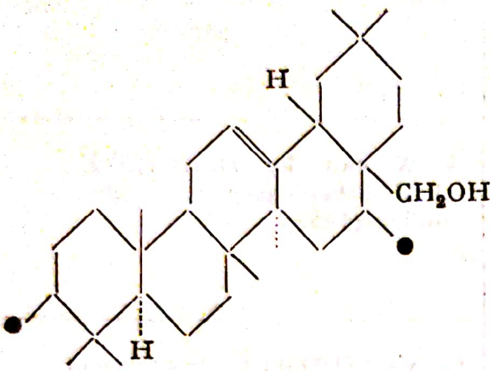
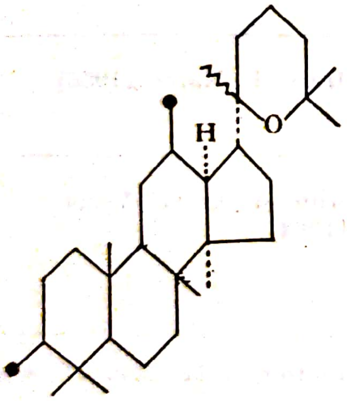
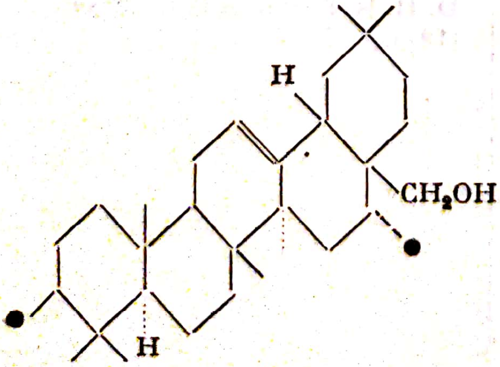
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Longispinogenină  	ace din acetonă p.t. 247—249°C $[\alpha]_D^{25}$ + 52,5°±2°	
Panaxdiol  	p.t. 250 °C $[\alpha]_D^{18,5}$ + 1,0° (cloroform)	Saponina necercetată
Primula-genină A  	foițe din cloroform + metanol p.t. 248—250 °C	Primula saponină

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Lemaireocereus longispinus, hystrix, quevedonis şi *griseus, Escontria chiotilla*	C. Djerassi şi colab. (1953); C. Djerassi şi A. E. Lippman (1954); C. Djerassi şi colab. (1956)
	Panax ginseng şi *japonicus*	S. Shibata şi colab. (1962 şi 1963)
	Primula officinalis şi *elatior* (rădăcină)	A. Margot şi T. Reichstein (1942); B. Bischof şi colab. (1949)

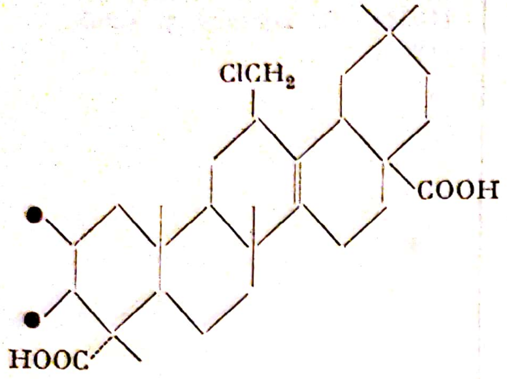
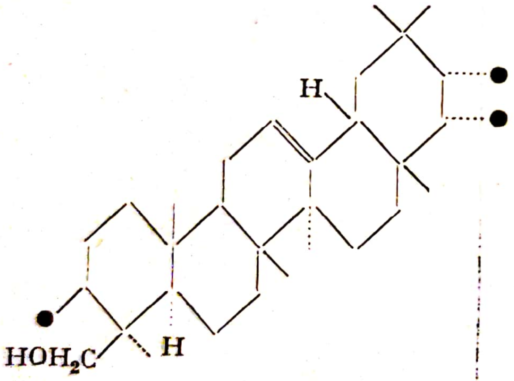
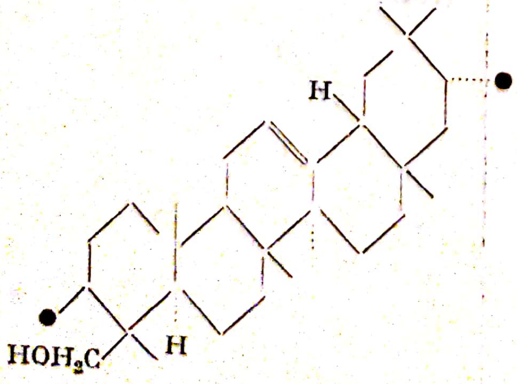
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Senegenină  		Saponina nu conține clor
Soiasapogenol A (Soiasapogenol M$_1$)  	foițe din metanol p.t. 321 °C $[\alpha]_D + 103°$ (cloroform)	Soia saponine
Soiasapogenol B (Soiasapogenol M$_2$)  	ace din cloroform + metanol p.t. 259–260 °C $[\alpha]_D + 92°$ (cloroform)	Soia saponine

Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Polygala senega	W. A. Jacobs şi O. Isler (1957); M. Shamma şi L. P. Reiff (1960); J. J. Dugan şi colab. (1964)
	Soja hispida, Trifolium repens	M. Miyasaka (1937); A. Meyer şi colab. (1950); E. D. Walter şi colab. (1955); H. M. Smith şi colab. (1958)
	Soja hispida, Trifolium repens, Medicago sativa	M. Miyasaka (1937); A. Meyer şi colab. (1950); G. C. Potter şi F. A. Kummerow (1954); E. D. Walter şi colab. (1955); H. M. Smith şi colab. (1958)

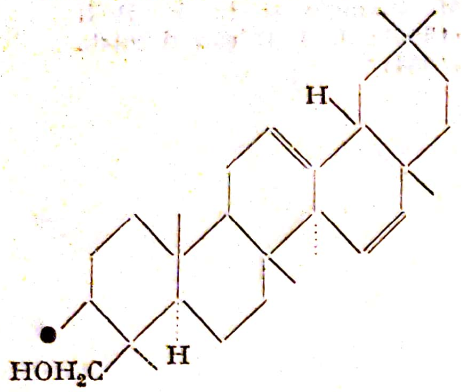
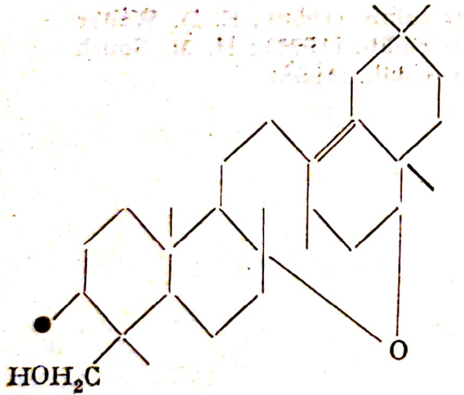
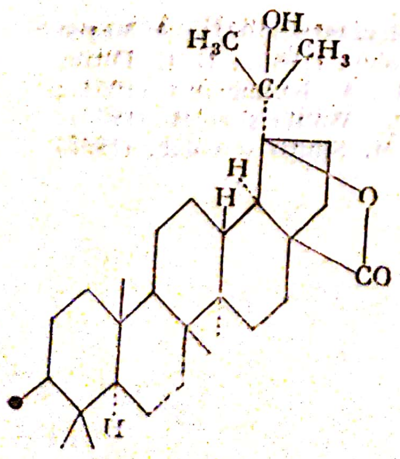
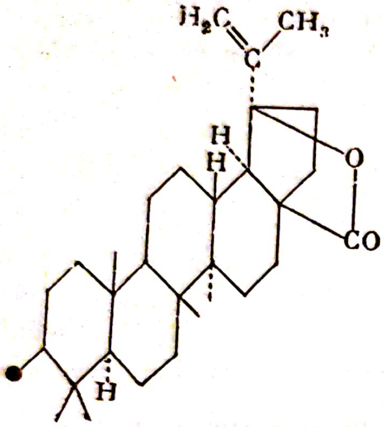
Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliza
Soiasapogenol C (Soiasapogenol M_1)  	ace din metanol p.t. 239—240°C $[\alpha]_D+71°$ (cloroform)	Soia saponine
Soiasapogenol D (Soiasapogenol M_3)  	prisme din metanol p.t. 298° C $[\alpha]_D-61°$ (cloroform)	Soia saponine
Stelatogenină  	cristale din metanol + cloroform p.t. 317—319 °C	

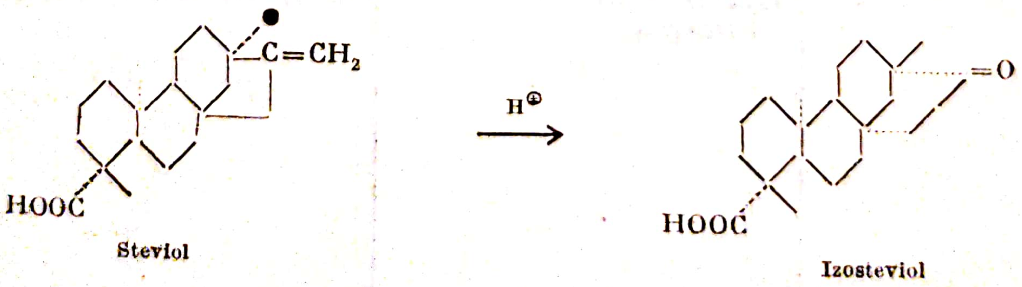
Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în	Autori
Constante fizice		
	Soja hispida, *Trifolium repens,* *Medicago sativa*	M. Miyasaka (1937); A. Meyer și colab. (1950); G. C. Potter și F. A. Kummerow (1954); E. D. Walter și colab. (1955). H. M. Smith și colab. (1958)
	Soja hispida, *Trifolium repens,* *Medicago sativa*	M. Miyasaka (1937); A. Meyer și colab. (1950); G. C. Potter și F. A. Kummerow (1954); E. D. Walter și colab. (1955)
	Lemaireocereus stellatus și *treleasei*	C. Djerassi și colab. (1955/56)

Agliconul (sapogenina sau agliconul triterpenoidic)		Saponina sau
Denumirea și formula chimică	Constante fizice	Denumirea și produșii de hidroliză
Turberogenină 	ace din metanol + cloroform p.t. 283—285 °C $[\alpha]_D^{22}+11°$ (cloroform)	

Glicozizii diterpenoidici au un număr restrîns de reprezentanți. La nici unul din aceștia nu se cunoaște încă cu siguranță structura.

Steviozidul este cel mai dulce produs natural izolat pînă acum; este aproximativ de 300 de ori mai dulce decît zaharoza. A fost extras din *Stevia rebaudiana* Bertoni (M. Bridel și R. Lavieille, 1931). Prin hidroliza enzimatică a steviozidului se separă agliconul, **steviolul** (p.t. 198 °C, $[\alpha]_D$ – 39,3°), iar prin hidroliză acidă rezultă **izosteviolul**. Dacă steviolul se tratează cu H_2SO_4 diluat se transformă în izosteviol. Formulele probabile ale celor două substanțe sînt date mai jos (H. B. Wood și H. G. Fletcher, 1956, E. Mosettig și colab., 1963).



Steviol

Izosteviol

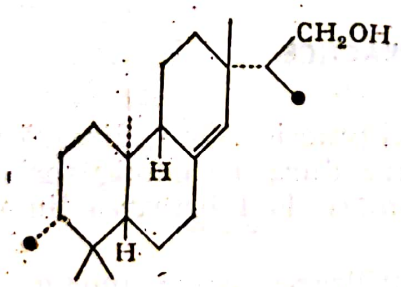
Componentul glucidic al steviozidului este soforoza (vol. I, p. 98) legată glicozidic la gruparea alcoolică a steviolului și de D-glucoza care esterifică gruparea carboxilică (G. Fletcher și colab., 1956).

Darutozidul este principiul amar din *Siegisbeckia orientalis*. Agliconul, darutigenolul este un diterpenoid (A. Diara și colab., 1960).

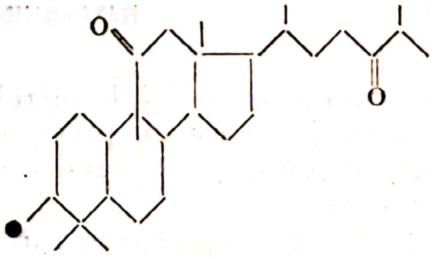
Tabela 16 (continuare)

glicozidul	Găsit în:	Autori
Constante fizice		
	Lemaireocereus thurberi și *stellatus*	C. Djerassi și colab. (1953, 1955)

Brionina (p.t. 203°C), un alt principiu amar, a fost izolată din *Bryonia dioica* de către L. N. Vauquelin (1807). Structura agliconului, briogenina (p.t. 157°C), a fost recent stabilită (G. Biglio, 1963)



Dautigenol



Briogenină

Probabil există și alți glicozizi terpenoidici, întrucît numărul terpenoidelor hidroxilate găsite în plante este mare.

PRINCIPII DE EXTRAGERE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE A SAPONINELOR

Saponinele se pot extrage cu etanol sau metanol la fierbere, iar prin răcire o parte din substanțele extrase precipită. Saponinele brute, obținute prin evaporarea solventului, se purifică prin repartiție între cloroform și apă, iar stratul apos se purifică în continuare prin dializă. Substanța obținută este încă impurificată atît cu substanțe organice cît și anorganice.

Aplicarea metodei cromatografice ușurează întrucîtva obținerea de preparate mai pure (E. S. Rothmann și colab., 1952).

Hidroliza saponinelor se realizează enzimatic. Enzima se extrage cu apă răcită (10°C) din materialul vegetal proaspăt, înghețat și mărunțit. Extractul de saponină se aduce la pH 5,25 și după adăugarea extractului de enzimă se păstrează mai multe ore la 37°C. Sapogeninele eliberate se extrag cu benzen și se cromatografiază pe Al_2O_3. De cele mai multe ori hidroliza nu are loc complet și saponinele nehidrolizate rămîn în stratul apos și se supun din nou hidrolizei enzimatice (M. M. Krider și M. E. Wall, 1952).

Identificarea și dozarea saponinelor steroidice ca și a celor triterpenoidice se poate face prin urmărirea proprietăților caracteristice cum sînt acțiunea hemolitică (R. Fischer și E. Langer, 1947; L. Fuchs 1942, 1950; F. Jung și L. Wirth, 1950; I. Mazurek, 1952) și proprietatea de a spuma puternic (J. Reitstöter și F. Schipke, 1951; W. Awe și H. Häussermann, 1951). Pentru a dovedi prezența unei saponine steroidice, acțiunea hemolitică a extractului trebuie să dispară la adăugare de colesterol și să reapară după îndepărtarea acestuia.

Pentru identificarea și dozarea diferitelor sapogenine steroidice se poate folosi reacția de culoare cu acid sulfuric, urmărindu-se spectrofotometric maximele și minimele caracteristice cuprinse între 320 și 600 mμ (C. Djerassi, 1952). De asemenea au fost determinate spectrele în IR ale celor mai multe sapogenine (J. Jones și colab., 1953).

Unele încercări de separare prin cromatografia pe hîrtie sînt promițătoare (Ch. Sannie și colab., 1951).

ÎNTREBUINȚĂRI PRACTICE

Saponinele au multiple întrebuințări practice. Se utilizează ca detergenți nealcalini și care nu precipită cu apă dură, ca emulgatori și coloizi protectori, precum și ca agenți de spumare la fabricarea limonadei și în extinctoare.

Deosebit de importantă este însă utilizarea sapogeninelor steroidice la prepararea, prin sinteză parțială, a hormonilor steroidici (v. p. 1169). Sapogeninele întrebuințate în acest scop sînt diosgenina, hecogenina, tigogenina, gentrogenina (botogenina), smilagenina și sarsasapogenina.

Plante bogate în diosgenină, sapogenina ce se întrebuințează cel mai mult la prepararea unor hormoni, sînt diferite specii de *Dioscorea* mexicană și indiană, numite și *yam*. Conținutul în diosgenină este de 1—3% din planta uscată. S-a determinat conținutul în diosgenină din numeroase specii de *Dioscorea* și *Yucca* (A. K. Barua și colab., 1957). Datorită importanței ce o prezintă problema găsirii de plante cît mai bogate în saponine s-au examinat peste 3000 de specii care aparțin la 693 de genuri și 157 de familii (M. E. Wall și colab., 1953/54).

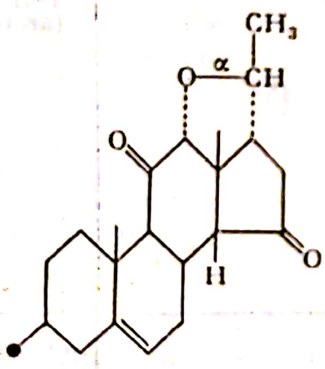
Musenina, o saponină triterpenoidică cu agliconul acidul echinocistic se folosește ca substanță activă împotriva viermilor intestinali.

GLICOZIZI DIGITANOLICI (glicozizi steroidici C_{21})

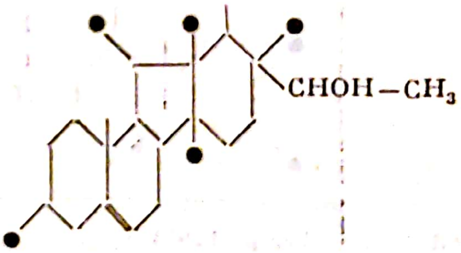
Din *Digitalis purpurea* și *lanata* s-au putut izola în ultimul timp pe lîngă glicozizi cardiotonici și saponine, încă alți glicozizi steroidici ai căror agliconi sînt steroide C_{21}, numiți digitanoli. Componentul glucidic conține și glucide „rare" specifice glicozizilor cardiotonici. Digitanol-glicozizii nu manifestă proprietăți cardiotonice.

Primul glicozid digitanolic a fost extras din frunzele de *Digitalis purpurea* și a fost denumit diginină (W. Karrer, 1936). Constituția chimică a agliconului (geninei), numit diginigenina, a fost mult timp discutată. Formula de mai jos reprezintă structura diginigeninei. Deși nu este o lactonă, diginigenina se manifestă pozitiv la proba Legal și are caracter reducător (C.W. Shoppee și colab., 1962).

Tot din *Digitalis purpurea* precum și din alte specii de *Digitalis* s-au mai izolat și alți glicozizi digitanolici, stabilindu-se formula unora dintre ei. Pe lîngă digitanoli cu schelet pregnanic, așa cum este cel al diginigeninei și al celor mai mulți digitanoli, s-au izolat și digitanoli cu schelet C-nor-D-homopregnanic, cum este cel al sarcostinei și cinancogeninei (v. și p. 1162).



Diginigenină



Sarcostină

În tabela 17 sînt cuprinși atît digitanolii cît și glicozizii acestora.

Glicozizii digitanolici eliberează prin hidroliză una sau trei molecule de glucidă „rară" și în unele cazuri și acid acetic. De exemplu, digacetinina conține trei resturi de D-digitoxoză și două de acid acetic; o moleculă de acid acetic esterifică genina și cealaltă moleculă esterifică restul glucidic.

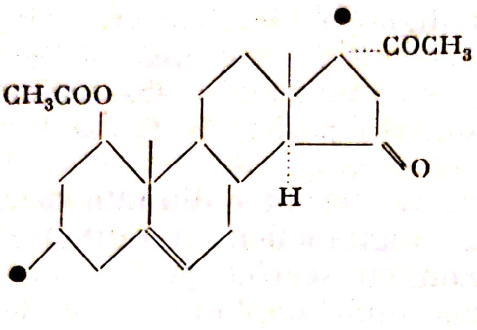
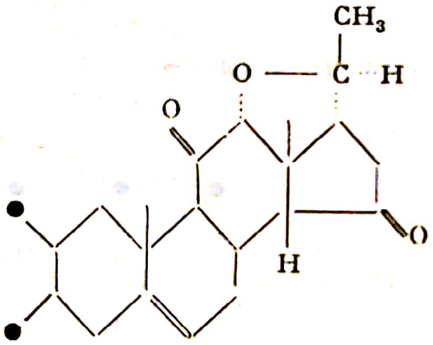
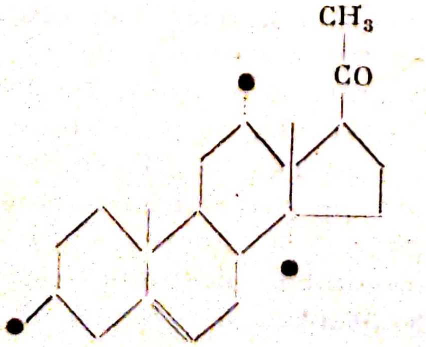
Pentru izolarea acestor glicozizi se folosesc metodele aplicate în mod curent glicozizilor steroidici. Rezultate deosebit de bune se obțin însă prin metoda cromatografică de repartiție, pe pulbere de celuloză, cu sistemul bifazic pentanol-apă (R. Tschesche și M. Dölberg, 1957).

Se pare că digitanolii constituie etape intermediare în metabolismul geninelor cardiotonice (H. Gregory și E. Leete, 1960).

Pe lîngă importanța biochimică digitanolii au, se pare, largi perspective din punct de vedere practic. Utilizarea lor în sinteza hormo-

Tabela

Digitanoli și gli

Digitanolul (agliconul, genina)		
Denumirea	**Formula chimică**	**Proprietăți fizice**
Derivați ai pregnanului		
Digacetigenină		p.t. 164–170 °C $[\alpha]_D^{24}$ + 57° Desacetil-digacetigenină p.t. 257–265°C $[\alpha]_D^{25}$ +61°
Digifologenină (Lanafologenină)		p.t. 175–179 °C $[\alpha]_D$ −260° (acetonă)
Diginigenină	(v. p. 1157)	p.t. 115°C $[\alpha]_D$ −226°
Digipurpurogenină		p.t. 167–175°C $[\alpha]_D^{21}$ +51° (cloroform) Anhidrogenină p.t. 228–235°C $[\alpha]_D^{23}$ +8° (metanol)

17

cozizi digitanolici

Glicozidul digitanolic		Găsit în :	Autori
Denumirea şi componentul glucidic	Proprietăţi fizice		
Digacetinina	p.-t. 166–173°C $[\alpha]^{24}$ +25° (metanol)	*Digitalis purpurea*	R. Tschesche şi colab. (1957, 1958, 1961) C. W. Shopee şi R. E. Lack (1964)
Desacetil-digacetinina	p.t. 224–232°C $[\alpha]^{25}_{D}$ +29°		
Digifoleina D-diginoza	p.t. 205–210°C $[\alpha]_{D}$ −189° (metanol)	*Digitalis purpurea* şi *lanata* (frunze)	R. Tschesche şi G. Grimmer (1955); R. Tschesche şi G. Buschauer (1957); R. Tschesche şi G. Lipp (1958); R Tschesche şi G. Brügmann (1964)
Lanafoleina D-oleandroză	p.t. 178–181°C $[\alpha]_{D}$ −204		
Diginina D-diginoză	p.t. 156–183°C $[\alpha]_{D}$ −169°	*Digitalis purpurea* şi *lanata* (frunze), *Xysmalobium undulatum* (rădăcină)	W. Karrer (1936) R. Tschesche şi G. Buschuer (1957); R. Tschesche şi G. Snatzke (1960); R. Tschesche şi G. Brügmann (1964)
Digitalonina D-Digitaloză		*Digitalis*, diferite specii	D. Satoh şi colab. (1956)
Digipurpurina 3 mol. D-digitoxoză	p.t. 277–281°C $[\alpha]^{23}_{D}$ +23°	*Digitalis purpurea*	R. Tschesche şi G. Grimmer (1955); R. Tschesche şi colab. (1961, 1963)

Digitanolul (agliconul, genina)

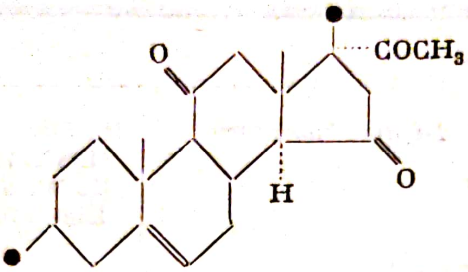
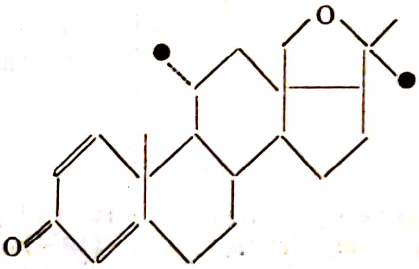
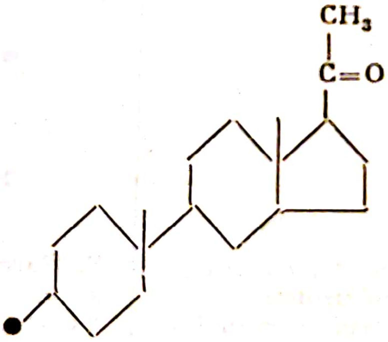
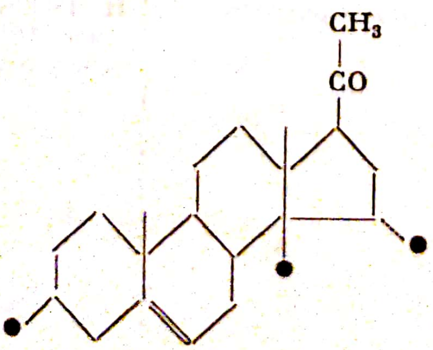
Denumirea	Formula chimică	Proprietăți fizice
Digiprogenină		p.t. 250–253°C $[\alpha]_D^{31}$ –82,5
Holadisonă		p.t. 175,5–177,5°C 207–212°C $[\alpha]_D^{24}$ +142°C (piridină)
Δ5:6-Pregnen-3β-ol-20-onă		189–192°C $[\alpha]_D$ + 67°
5α-Pregnan-3β-ol-20-onă		
Purpnigenină		p.t. 233–238°C $[\alpha]_D^{16}$ = +21,1°

Tabela 17 (continuare)

Glicozidul digitanolic		Găsit în :	Autori
Denumirea şi componentul glucidic	Proprietăţi fizice		
Digipronina, D-digitaloză	p.t. 236°C $[\alpha]_D^{21}$ −73,4° (piridină)	*Digitalis purpurea* şi *lanata*	D. Satoh şi colab. (1955–1960); R. Tschersche şi colab. (1957); C. W. Shoppe şi R. E. Lack (1964)
		Holarrhena antidysenterica	R. Tschesche şi colab. (1963)
Glucozidul neizolat		*Xysmalobium undulatum*	R. Tschesche şi G. Snatzke (1960)
Glucozidul neizolat		*Xysmalobium undulatum*	R. Tschesche şi G. Snatzke (1960)
Purpnina 3 mol.-D-Diginoză	p.t. 282°C	*Digitalis purpurea* şi alte specii	D. Satoh şi colab. (1956–1960): H. Ishii (1961)

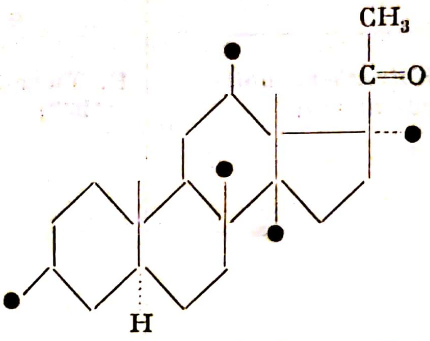
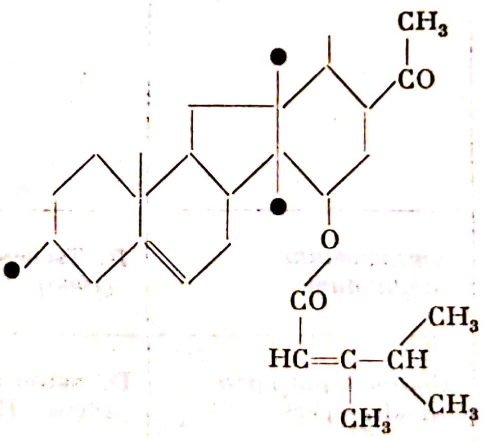
Denumirea	Formula chimică	Proprietăți fizice
	Digitanolul (agliconul, genina)	
Purprogenină	**Monoceto-purpnigenina, gruparea carbonilică în 1 sau 12**	
Tailoronă		
	Derivați ai C-nor-D-homopregnenului	
Cinancogenină	 CH CO O CO CH HC=C—CH CH CH	
Sarcostină	(v. p. 1157)	

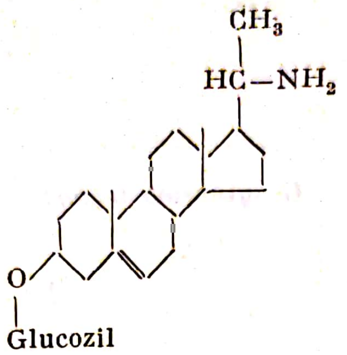
Tabela 17 (continuare)

Glicozidul digitanoic		Găsit în :	Autori
Denumirea și componentul glucidic	Proprietăți fizice		
Purpronina 3-mol-D-Diginoză		*Digitalis*, diferite specii	D. Satoh și colab. (1960)
		Gongronema taylorii	K. A. Jaeggi (1963)

Glicozidul neizolat		*Cynanchum caudatum Max*	H. Mitsuhashi și Y. Shimizu (1959, 1960); K. A. Jaeggi și colab. (1963)
Glicozidul neizolat D-glucoză Acid benzoic Acid cinamic		*Sarcostemma australe*, *Asclepias glaucophylla*, *Pachycarpus lineolatus*	J. W. Cornforth și J. Earl (1939, 1940); E. Abisch și colab. (1959); J. M. Nascimento și colab. (1959), E. Abisch și colab. (1959)

nilor steroidici depinde de găsirea unor plante cu conținut mai ridicat în digitanoli. De asemenea s-ar putea găsi printre digitanoli și substanțe interesante din punct de vedere farmacologic.

Din rădăcinile de *Conopharyngia pachysiphon* s-a izolat un β-D-glucozid cu aglicon steroidic C_{21} avînd caracter de alcaloid (20α-amino-$\Delta^{5:6}$-pregnen-3-β-ol).



Acest glicozid obținut sub formă de clorhidrat (p.t. 259—260°C, $[\alpha]_D^{25}$ —66,6° piridină : apă, 90 : 10) are acțiune hipotensivă (R.A. Lucas și colab., 1960).

GLICOALCALOIZI

O parte din alcaloizii steroidici se găsesc în plante ca glicozizi. După plantele din care au fost izolați se grupează în :

1) glicoalcaloizi din *Solanum*,
2) glicoalcaloizi din *Veratrum*.

Agliconii celor două grupe aparțin în unele cazuri aceluiași tip, în alte cazuri sînt de tipuri diferite.

GLICOALCALOIZI DIN *SOLANUM*

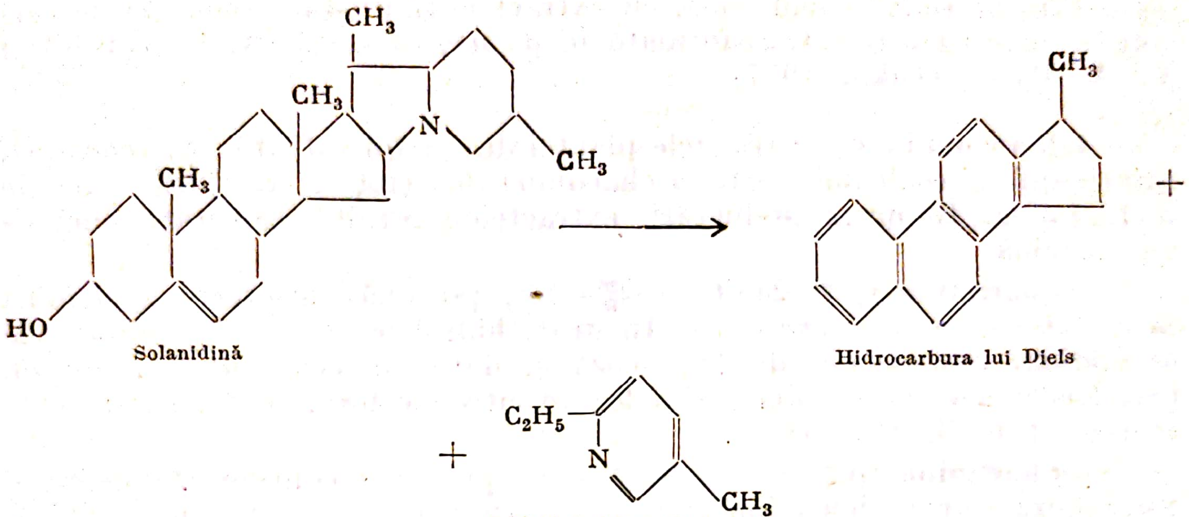
Din *Solanum nigrum*, *S. dulcamara* și *S. tuberosum* au fost extrase substanțe cu proprietăți asemănătoare saponinelor (M. Desfosses, 1821 și M. Baup, 1826). Aceste substanțe considerate la început drept saponine se desfac prin hidroliză în mai multe molecule de glucide și un aglicon steroidic asemănător sapogeninelor steroidice, de care se deosebește însă prin caracterul bazic. Prin dehidrogenare cu seleniu rezultă pe lîngă hidrocarbura lui Diels și o bază piridinică, ceea ce explică atît asemănarea cu sapogeninele steroidice cît și caracterul bazic.

Agliconii glicoalcaloizilor din *Solanaceae* cu structură cunoscută, sînt de două tipuri : solanidinic și tomatidinic.

Pe lîngă aceștia se cunosc încă o serie de glicoalcaloizi din *Solanaceae* a căror structură este numai parțial cunoscută.

Glicoalcaloizi cu aglicon de tip solanidinic. În *Solanum tuberosum* şi *S. chacoense* există mai mulţi glicoalcaloizi prin hidroliza cărora se obţine acelaşi aglicon, solanidina, şi diferite glucide.

Solanidina (p. t. 219°C, $[\alpha]_D - 27°$) se transformă prin dehidrogenare cu seleniu în hidrocarbura lui Diels şi 5-metil-2-etil-piridină.



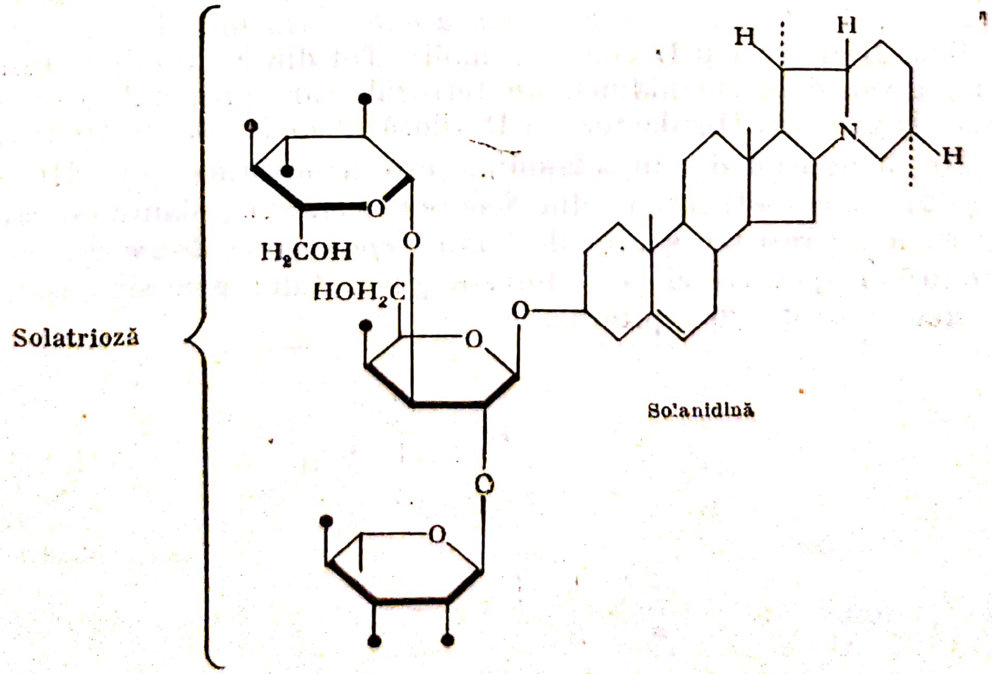
Solanidină

Hidrocarbura lui Diels

5-Metil-2-etil-piridină

α-Solanina (p.t. 286°C) este principalul glicoalcaloid din *S. tuberosum*. Prin hidroliză se desface în solanidină, D-glucoză, D-galactoză şi L-ramnoză. Cele trei molecule de glucide se găsesc unite sub forma unei triglucide, solatrioza, care se leagă de solanidină prin restul de D-galactoză (R. Kuhn şi I. Löw, 1954).

Triglucida solatrioza apare şi în alţi glicoalcaloizi.



α-Solanină

Întotdeauna α-solanina este însoțită de cantități mici de β- și γ-solanină, precum și de cantități mai mari sau mai mici de α-, β- și γ-chaconină. **β-Solanina** (p.t. 290°C) eliberează prin hidroliză pe lîngă solanidină o moleculă de D-glucoză și una de D-galactoză, iar **γ-solanina** (p.t. ~ 250°C) numai o moleculă de D-galactoză.

Prin hidroliză enzimatică, cu extract obținut din coleoptile de cartofi, α-solanina a fost transformată în β- și γ-solanină (A. R. Guseva și V. A. Paseșnicenko, 1957).

Chaconine. În frunzele plantei de cartof sălbatic, *S. chacoense*, principalul glicoalcaloid este α-chaconina însoțită de cantități mici de β-chaconină. În urma prelucrării extractelor rezultă cantități mici de γ-chaconină.

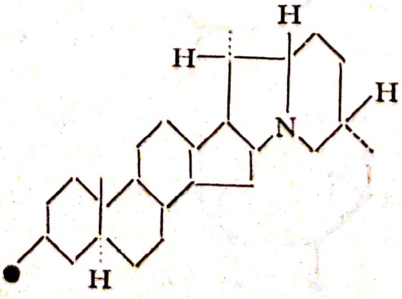
α-Chaconina (p.t. 243°C, $[\alpha]_D^{20}$ −85°, piridină) însoțește α-solanina în *S. tuberosum* și *S. chacoense*. În urma hidrolizei cu acizi se eliberează solanidină, o moleculă de D-glucoză și două molecule de L-ramnoză. Cele trei molecule de glucide sînt legate între ele formînd triglucida chacotrioza (vol. I, p. 113).

β-Chaconina (p.t. 255°C, $[\alpha]_D^{20}$ −61°, piridină) conține D-glucoză și L-ramnoză, iar **γ-chaconina** (p.t. 244°C) numai D-glucoză (R. Kuhn și I. Löw, 1954). Atît β- cît și γ-chaconina au fost obținute prin hidroliză enzimatică din α-chaconină cu ajutorul extractului din coleoptile de cartofi.

Au fost cercetate raporturile cantitative în care se găsesc α-solanina și α-chaconina, precum și β- și γ-solanina respectiv chaconina în diferite organe ale plantei de cartof (*S. tuberosum*) în decursul perioadei de vegetație (A. R. Guseva și V. A. Paseșnicenko, 1956/57).

Solacaulina (p.t. 260—265°C desc.; $[\alpha]_D$ − 30° ± 3°, piridină) a fost extrasă din frunzele de *Solanum acaule*. Prin hidroliză se desface în solanidină, D-glucoză și D-xiloză (2 moli). Tot din *S. acaule* a fost extras încă un glicozid al solanidinei, un tetrozid, care prin hidroliză pune în libertate D-glucoză, D-galactoză și D-xiloză (2 moli) (K. Schreiber, 1954).

Un alt aglicon de tip solanidinic este **demisidina** (p.t. 216—218°C; $[\alpha]_D^{21}$ + 21°, metanol) izolată din *Solanum demissum*, plantă de cartof din Mexic cu mare rezistență față de larva *Leptinotarsa decemlineata*. Acțiunea toxică asupra larvei se datorește glicozidului **demisina** (p.t. 305—308°C desc.; $[\alpha]_D^{10}$ −20°, piridină).



Demisină

Componentul glucidic este o tetraglucidă formată din D-glucoză, D-galactoză şi D-xiloză (2 moli) (R. Kuhn şi I. Löw, 1947).

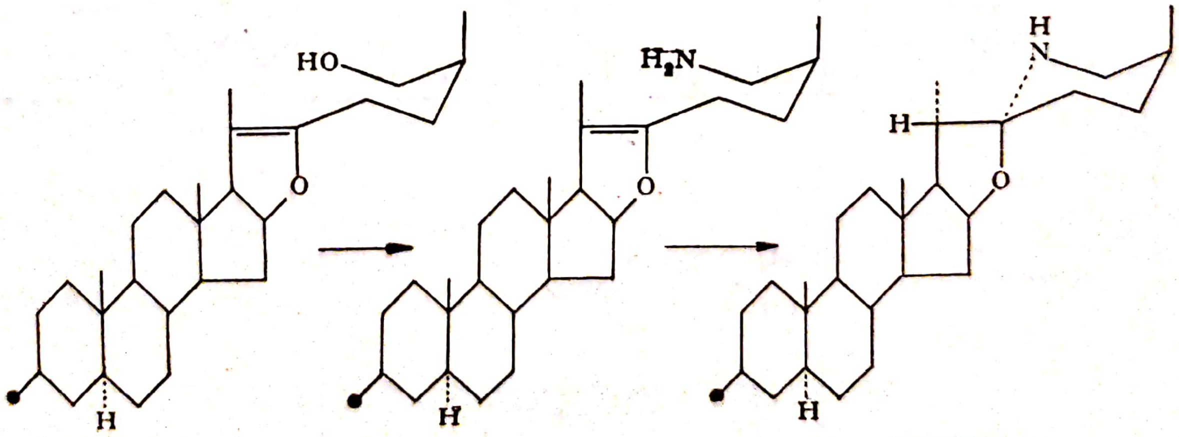
Leptine. Pe lîngă solanine şi chaconine frunzele cartofului sălbatic conţin şi alţi glicoalcaloizi, uşor solubili în apă, cu caracter de amfioni, numiţi leptine. Prezenţa acestor din urmă compuşi în frunzele de cartof sălbatic, conferă rezistenţă faţă de larvele gîndacului de cartof, *Leptinotarsa decemlineata* (R. Kuhn şi I. Löw, 1957).

Leptina I (p.t. 230°C, $[\alpha]_D -85°$, piridină) a fost izolată din frunze de *S. chacoense* (R. Kuhn şi I. Löw, 1961). Prin hidroliză se desface ca şi α-chaconina într-o moleculă de D-glucoză şi două molecule de L-ramnoză, iar ca aglicon eliberează o acetoxi-solanidină. Poziţia grupării acetoxi nu a fost încă dovedită.

Leptininele I şi II însoţesc leptina I. Leptinina I (p.t. $> 230°C$, $[\alpha]_D - 90°$) se deosebeşte de leptinina II (p.t.$\sim$255°C, $[\alpha]_D - 62°$) prin componentul glucidic. Ambele derivă de la acelaşi aglicon leptinidina, care este o hidroxi-solanidină (p.t. 247—248°C, $[\alpha]_D^{20} -24°$, cloroform). Poziţia grupării hidroxilice nu este încă cunoscută. Componentul glucidic al leptininei I este constituit dintr-o moleculă de D-glucoză şi două molecule de L-ramnoză, iar cel al leptininei II din cîte o moleculă de D-galactoză, L-ramnoză şi D-glucoză (R. Kuhn şi I. Löw, 1961).

Glicoalcaloizi cu aglicon de tip tomatidinic. Principalii agliconi de tip tomatidinic sînt tomatidina şi solasodina de la care derivă mai mulţi glicoalcaloizi.

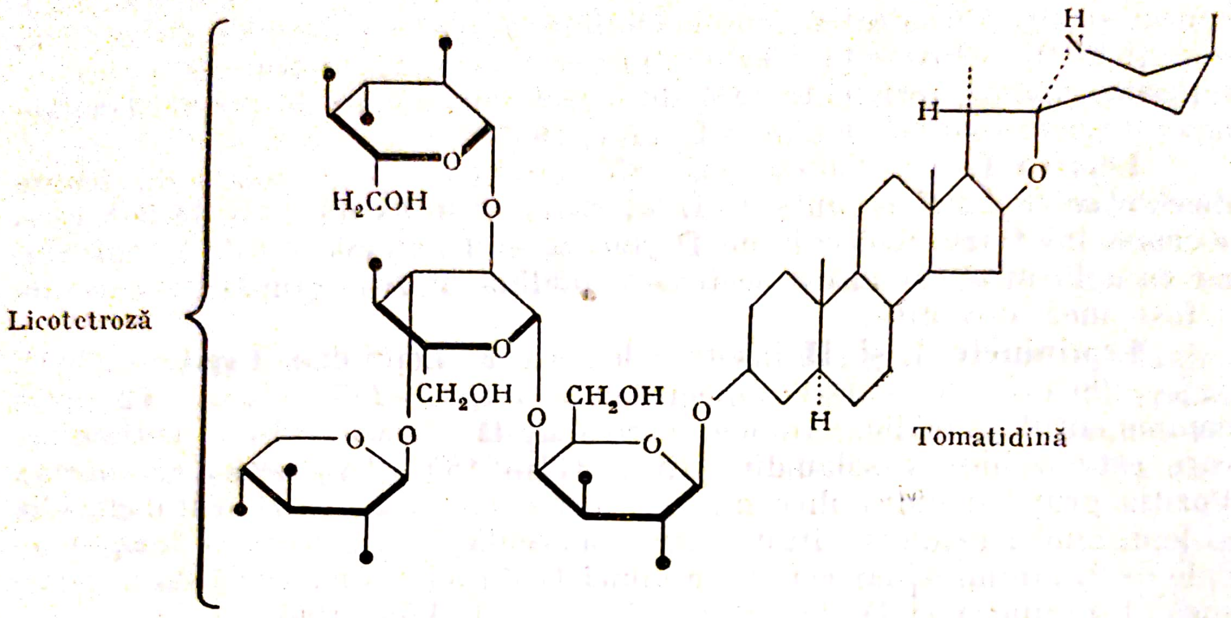
Tomatidina (p.t. 205—208°C), agliconul tomatinei, are o structură îndeaproape înrudită cu a sapogeninelor. Astfel, pseudoneotigogenina a fost transformată în tomatidină prin înlocuirea atomului de oxigen din inelul spirocetalic al sapogeninei cu un atom de azot (F. C. Uhle şi J. A. Moore, 1954).



Pseudoneotigogenină

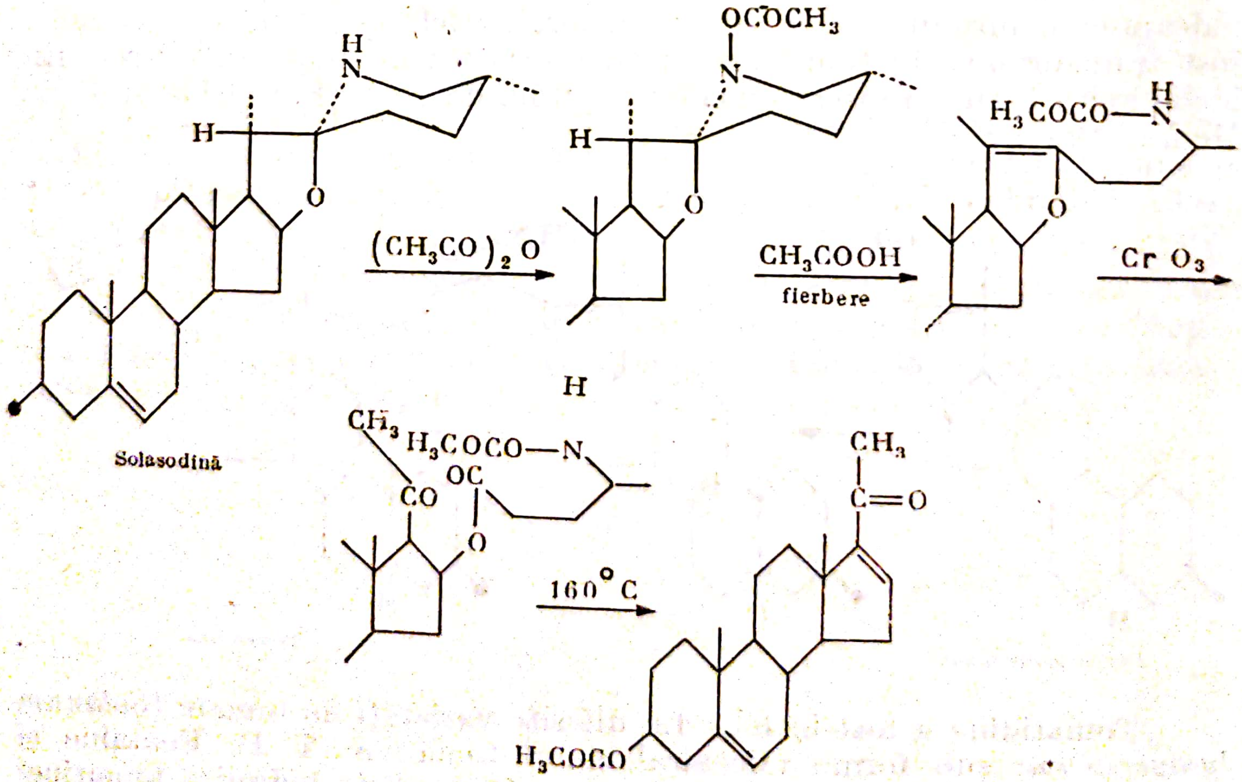
Tomatidină

Tomatidina a fost izolată din diferite varietăţi de tomate (*Solanum lycopersicum*) sub forma glicoalcaloidului tomatina (T. D. Fontaine şi colab., 1950; N. G. Brink şi K. Folkers, 1951). Prin hidroliza tomatinei s-au obținut două molecule de D-glucoză și cîte o moleculă de D-galactoză și D-xiloză. Structura tomatinei a fost stabilită de R. Kuhn și colab. (1956). Cele patru unități de monoglucide formează licotetroza.


Licotetroză
H₂COH
CH₂OH
CH₂OH
O
H
N
H
Tomatidină

Tomatină

Solanum poliadenium conține glicoalcaloidul poliadenina, care prin hidroliză se desface în tomatidină, D-glucoză și 2 moli D-xiloză (K. Schreiber, 1954).


Solasodină
(CH₃CO)₂O
OCOCH₃
CH₃COOH
fierbere
H₃COCO—N
CrO₃
CH₃
CO
OC
160° C
C=O
H₃COCO

Acetat de 5 : -Δ6, 16 : 17 pregnadien-3-β-ol-20-onă

Solasodina (p.t. 202°C, $[\alpha]_D$ — 80°, alcool) agliconul solasoninei şi al altor glicozizi, se deosebeşte de tomatidină prin dubla legătură $\Delta^{5:6}$ şi prin orientarea ecuatorială a metilului de la C_{25}. Degradarea acetilantă a solasodinei ca şi a diosgeninei (sapogenină, v. p. 1100) duce la acetatul $\Delta^{5:6, 16:17}$ pregnadien-3-β-ol-20-onei, de la care se obţin hormoni steroidici de diferite tipuri.

Solasonina (p.t. 275—276°C) a fost găsită în *Solanum aviculare*, plantă subtropicală care a putut fi aclimatizată în regiuni temperate, cît şi în *S. sodomaeum*, *S. xanthocarpum*, *S. nodiflorum*, *S. laciniatum*, *S. macranthum* şi în alte *Solanaceae* (R.C. Bell şi L. H. Briggs, 1942; L. H. Briggs şi R. C. Cambie, 1958; D.A.H. Taylor, 1958; K. Schreiber, 1958; S. Makleit şi colab., 1962; L. I. Haynes şi C. E. Seaforth, 1963).

Prin hidroliza cu preparate enzimatice obţinute din coleoptile de cartofi, s-a dovedit identitatea componentului glucidic din solasonină cu solatrioza din α-solanină (A. R. Guseva şi V. A. Paseşnicenko, 1957).

Solamargina (p. t. 310°C desc., $[\alpha]_D^{20}$ — 114°, piridină) însoţeşte solasonina în *S. aviculare*, *S. nigrum* şi în *S. villosum* (K. Schreiber, 1958; R. Bognár şi S. Mahleit, 1959). A fost izolată prima dată din *S. marginatum* (L. H. Briggs şi colab., 1953). Identitatea agliconului solamarginei cu solasodina a fost dovedită ulterior (R. Kuhn şi I. Löw, 1955). Componentul glucidic al solamarginei este identic cu chacotrioza (v. vol. I. p. 113) din α-chaconină.

Alţi glicozizi ai solasodinei sînt *solasodamina*, *solamargina*, *solaradixina*, *solavilina* şi alţii mai puţin bine studiaţi (S. Makleit şi colab., 1962; P. Bite şi colab., 1962).

Solasodamina (p.t. 298—300°C desc.; $[\alpha]_D^{20}$ — 71,6°) este un tetrozid care prin hidroliză eliberează solasodină, D-glucoză, D-galactoză şi L-ramnoză (2 moli). A fost izolat din *S. sodameum*, *S. marginatum* şi *S. auriculatum* (L. H. Briggs şi E. G. Brooker, 1958).

Din *S. dulcamara* var. *alba* s-a izolat un nou aglicon (p.t. 235—238°C, $[\alpha]_D^{20}$ — 39,1°) cu structură $\Delta^{5:6}$ tomatidină, care participă împreună cu solatrioza la constituţia glicoalcaloidului **α-solamarină** (K. Schreiber şi H. Rönsch, 1963; P.M. Boll, 1963).

Glicoalcaloizi cu structură parţial cunoscută. Cercetarea glicoalcaloizilor din diferite plante aparţinînd familiei *Solanaceae* a dus la izolarea unei serii de glicoalcaloizi a căror structură este numai parţial cunoscută (v. tabela 18).

GLICOALCALOIZI DIN *VERATRUM*

Alcaloizii steroidici C_{27} din *Veratrum* şi alte *Liliaceae* se găsesc sub formă de glicozizi sau liberi şi sînt de obicei însoţiţi de alţi alcaloizi steroidici ce se găsesc esterificaţi cu acizi organici. L. F. Fieser (1959) propune împărţirea acestor alcaloizi în două grupe: de tip jerveratrum şi cerve-

Tabela 18

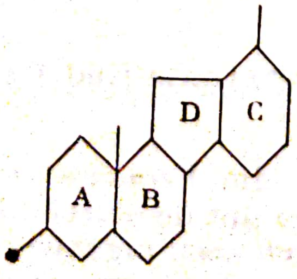
Glicoalcaloizi din *Solanum* cu structura parțial cunoscută

Denumirea	Proprietăți fizice	Produși de hidroliză	Găsit în	Autori
Megacarpină		Megacarpidină ($C_{27}H_{45}O_2N.H_2O$) D-glucoză D-galactoză D-xiloză	*S. megacarpum*	A. S. Labenski și colab. (1958)
Soladulcidin-tetrozid	p.t. 268—270°C $[\alpha]_D -53°$	Soladulcidină ($C_{27}H_{45}O_3N$, p.t. 209°C, $[\alpha]_D -30°$, piridină) D-galactoză D-xiloză D-glucoză (2 mol.)	*S. dulcamara*	P. Tuzson și Z. Kiss (1957); K. Schneider (1958); M. Alkemeyer și H. Sander (1959)
Solangustină	p.t. 235°C	Solangustidină ($C_{27}H_{43}O_2N$) D-glucoză	*S. angustifolium*	F. Tuten și H. W. Clever (1914)
Solauricină	p.t. 270°C	Solauricidină ($C_{27}H_{43}O_2N$, p.t. 220—230°C $[\alpha]_D -90°$) D-glucoză D-galactoză L-ramnoză	*S. auriculatum*	R. C. Bell și colab. (1942); L. H. Briggs și E. G. Brooker (1958)

ratrum. Grupa jerveratrum cuprinde alcaloizii care se găsesc sub formă de glicozizi sau liberi, iar grupa cerveratrum alcaloizii esteri (v. capitolul alcaloizi).

Principalii alcaloizi jerveratrum sînt: jervina, rubijervina, izorubijervina și veratramina cu structură cunoscută și drevogenina, conduragenina și amiantina cu structură încă incomplet lămurită. Tot din această grupă face parte și veratrobasina, alcaloid steroidic C_{24}.

Rubijervina și izorubijervina au structură de tip solanidinic, iar jervina și veratramina fac parte dintre puținele steroide naturale cu schelet C-nor-D-homosteranic.

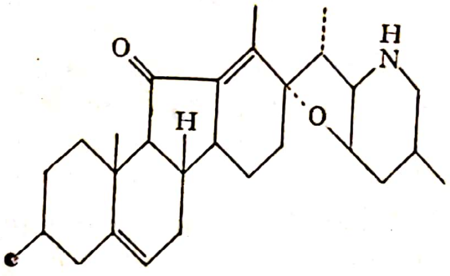


C-nor-D-homosteran

Structura glicoalcaloizilor din *Veratrum* constituie o problemă numai parţial rezolvată.

Jervina ($C_{27}H_{39}O_3N$, p.t. 238°C, $[\alpha]_D-147°$, alcool) a fost izolată din veratrină, care este un amestec de alcaloizi cu acţiune strănutătoare ce se extrag din *Veratrum album* (E. Simon, 1837). Jervina, spre deosebire de veratrină, nu are acţiune strănutătoare şi se caracterizează prin solubilitatea extrem de redusă a sulfatului. Ulterior au fost izolaţi din *Veratrum album* pe lîngă jervina liberă şi β-D-glucozidul numit pseudojervină, un alt alcaloid din grupa jerveratrum, rubijervina, precum şi un alcaloid cerveratrum principiu cu activitate puternic strănutătoare (C.R.A. Wright şi A. P. Luff, 1879).

Structura jervinei a fost stabilită de W. A. Jacobs (1941—1948).



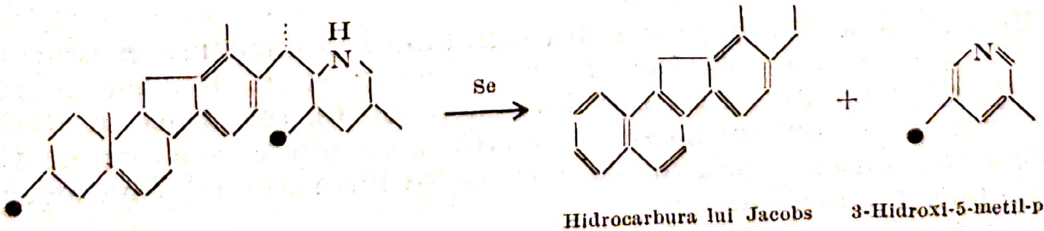
Jervină

Jervina nu precipită cu digitonină, iar prin încălzire cu acizi minerali diluaţi se izomerizează cu uşurinţă. Gruparea carbonilică nu formează oximă. Prin dehidrogenare cu seleniu catena laterală se desface şi rezultă pe lîngă hidrocarbură două baze azotate, 5-metil-2-etil-piridină şi derivatul 3-hidroxilat al acesteia.

Seminţele de *Veratrum album* conţin 1,3 g/kg jervină, iar cele de *V. viride* numai 0,2 g/kg.

Pseudojervina, β-D-glucozidul jervinei, a fost izolată şi din *Veratrum eschscholtzii* (M. W. Klohs, 1953).

Veratramina ($C_{27}H_{39}O_2N$, p.t. 207°C, $[\alpha]_D-69°$) însoţeşte jervina în diferitele plante. A fost izolată din *Veratrum grandiflorum* sub forma glicozidului veratrozina (K. Saito, 1940).



Veratramină

Hidrocarbura lui Jacobs

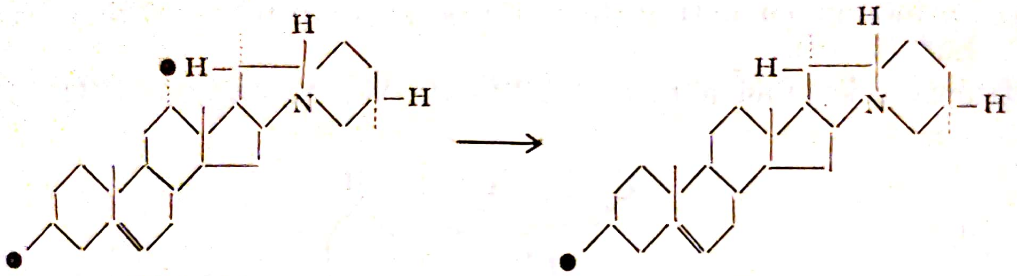
3-Hidroxi-5-metil-piridină

Lucrările lui W. A. Jacobs (1944—1951) au contribuit la lămurirea structurii veratraminei. Prin dehidrogenare cu seleniu rezultă hidrocarbura lui Jacobs şi 3-hidroxi-5-metil-piridină. Structura hidrocarburii lui Jacobs a fost stabilită ulterior (L. Keller şi colab., 1958).

Veratramina, spre deosebire de jervină, este stabilă în mediu acid şi precipită prin tratare cu digitonină.

Rubijervina ($C_{27}H_{43}O_2N$, p.t. 242°C, $[\alpha]_D + 19°$, alcool) a fost denumită astfel după reacţia de culoare, roşie, pe care o dă cu H_2SO_4 concentrat.

Este înrudită cu solanidina, fiind 12α-hidroxiderivatul acesteia. Prin oxidarea rubijervinei se obţine rubijervona, care se transformă printr-o reducere Wolff-Kischner în solanidină (J. Sato şi W.A. Jacobs, 1949)

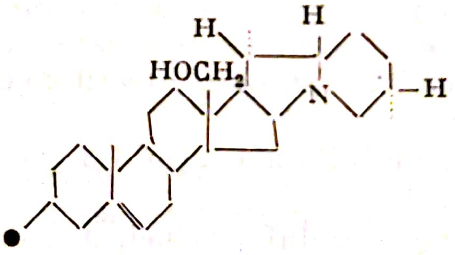


Rubijervină

Solanidină

Rubijervina nu a fost izolată încă sub formă de glicozid.

Izorubijervina ($C_{27}H_{43}O_2N$, p.t. 237°C, $[\alpha]_D + 6{,}5°$ alcool) are comportări asemănătoare cu rubijervina, de care se deosebeşte prin poziţia unei grupări alcoolice.



Izorubijervină

D-glucozidul izorubijervinei, denumit izorubijervozina (p.t. 279—280°C, $[\alpha]_D^{24}$ $-20{,}2°$ piridină) a fost izolat din *Veratrum eschscholtzii* (M. W. Klohs şi colab., 1953).

Drevogenina A a fost obţinută prin hidroliza glicozidului drevozidul A extras din *Dregea volubilis* (R. E. Winkler şi T. Reichstein, 1954). Glucidele participante nu au fost încă identificate. Înrudirea cu alcaloizii jerveratrum s-a stabilit prin dehidrogenare cu seleniu, care a avut ca rezultat formarea hidrocarburii lui Jacobs, ce se formează la dehidrogenarea veratraminei (v. mai sus).

Conduragina este principiul amar izolat din *Marsdenia condurago* (F. Korte, 1955/56). Prin hidroliza acidă a conduraginei se eliberează D-cimaroză, D-tevetoză şi D-glucoză. Agliconul, denumit conduragenina, se transformă prin dehidrogenare cu seleniu în hidrocarbura lui Jacobs, iar prin hidroliză alcalină eliberează acid cinamic.

Asupra celulelor normale şi canceroase, conduragina manifestă activitate citostatică.

Amiantina ($C_{27}H_{41}O_2N$, p.t. 253°C, $[\alpha]_D - 87°$) s-a izolat, alături de jervină şi de doi alcaloizi esteri, din *Amianthium muscaetoxicum*, plantă toxică pentru oi şi cornute. Acţiunea toxică se datoreşte alcaloizilor esteri de tip cerveratrum (N. Neuss, 1953).

Veratrobasina ($C_{24}H_{37}O_3N$, p.t. 288°C, $[\alpha]_D - 76°$, alcool) a fost izolată tot din *Veratrum album* (A. Stoll şi colab., 1955). Ea se izolează cu uşurinţă, datorită caracterului puternic bazic. Se deosebeşte de ceilalţi alcaloizi jerveratrum, în primul rînd prin numărul mai mic de atomi de carbon (C_{24}). Structura veratrobasinei nu a fost încă elucidată.

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ŞI DOZARE

Pentru izolarea glicoalcaloizilor din *Solanum* se recomandă extragerea cu acid acetic 2% şi precipitarea cu amoniac. Pentru purificarea şi separarea diferiţilor glicoalcaloizi din amestec se poate aplica cromatografia pe Al_2O_3. Hidroliza cu acizi (H_2SO_4 0,1 n) eliberează agliconul alcaloidic şi componenţii glucidici. Diferitele glucide se identifică prin metodele obişnuite în cromatografia pe hîrtie (A.R. Guseva şi Paseşnicenko, 1957).

Pentru dozarea agliconului, problemă importantă din punct de vedere practic, se parcurg etapele arătate la izolare, iar apoi agliconul se determină gravimetric (P. Tuzson şi colab., 1957, 1959). A fost elaborată şi o micrometodă (K. Szasz, 1961).

Alcaloizii jerveratrum se extrag cu benzen din planta mărunţită şi îmbibată cu amoniac, iar glicoalcaloizii cu alcool. Extractele se prelucrează separat (W. A. Jacobs şi L.C. Craig, 1944).

Întrebuinţări practice. Principala utilizare practică, căreia i se dă importanţă din ce în ce mai mare, este transformarea solasodinei în hormoni steroidici.

Capitolul XIV

TANINURI

Prin taninuri, materii tanante sau tananţi vegetali, se înţeleg substanţe cu caracter fenolic care au anumite proprietăţi comune, cum sînt gustul astringent, proprietatea de a precipita proteidele din soluţiile lor apoase coloidale, coloraţia intensă ce o dau cu clorura ferică şi altele. Înglobarea acestor substanţe în noţiunea de taninuri îşi are originea în aplicarea lor practică în procesul de tăbăcire a pielii. Astăzi se înţeleg însă prin taninuri naturale nu numai acele materii ce se folosesc în industria pielăriei la transformarea pielii crude în piele tăbăcită, ci toate substanţele naturale care au proprietăţi comune cu acestea. Printre substanţele cuprinse în noţiunea de taninuri se numără şi unele ce nu dau decît o parte din reacţiile caracteristice materiilor tanante utilizate la tăbăcitul pieilor. În felul acesta noţiunea de taninuri nu este tocmai bine definită. Ea s-a menţinut totuşi şi pentru motivul că în numeroase cazuri stabilirea structurii chimice a substanţelor cu caracteristicile arătate a întîmpinat dificultăţi.

În timpul din urmă s-au realizat progrese mari în lămurirea constituţiei taninurilor şi în viitor, cînd cercetările în această direcţie vor fi completate, va trebui luată în considerare clasificarea şi încadrarea acestor substanţe exclusiv pe baza constituţiei lor chimice. Fitochimia va putea renunţa atunci la denumirea de taninuri, care cuprinde substanţe cu structură chimică diferită.

CONSTITUŢIE CHIMICĂ GENERALĂ

Taninurile pot fi considerate ca derivînd de la polifenoli şi de la acizi fenolici. .

Unele taninuri sînt esteri ai unor monoglucide sau ai unor derivaţi ai monoglucidelor cu acidul galic sau alţi acizi fenolici care derivă de la acidul galic. O altă grupă de taninuri constituie produşi de condensare ai unor derivaţi ai flavanului, cum este de exemplu catechina. Aceşti derivaţi ai flavanului se înrudesc cu antocianidinele, pigmenţi din grupa flavonoidelor (v.p. 871).

Caracteristic pentru toate taninurile este prezenţa în moleculă a unor elemente structurale polifenolice.

CLASIFICARE

Pe baza comportării lor faţă de agenţi hidrolizanţi, taninurile se clasifică în două mari grupe, taninuri hidrolizabile şi taninuri condensate sau catechin-taninuri. Taninurile hidrolizabile se scindează uşor sub acţiunea acizilor şi a unor enzime specifice, taninurile condensate nu sînt hidrolizabile şi nu pot fi degradate decît prin mijloace mai energice.

Taninurile hidrolizabile se pot împărţi în galotaninuri, care dau prin hidroliză acid galic sau acizi poligalici şi în taninuri elagenice sau elagotaninuri, care dau prin hidroliză acid elagic, sau alţi acizi structural înrudiţi cu acidul elagic.

Schema de clasificare a taninurilor se prezintă deci precum urmează :

A. Taninuri hidrolizabile
  a) Galotaninuri sau taninuri galogenice
  b) Elagotaninuri sau taninuri elagenice
B. Taninuri condensate sau taninuri catechinice.

Taninurile hidrolizabile sînt în general substanţe chimice bine definite, spre deosebire de taninurile condensate, care sînt substanţe macromoleculare cu grad variabil de condensare şi structură încă incomplet precizată.

Din grupa taninurilor condensate fac parte şi taninurile cu grad înalt de condensare, numite flobafene.

PROPRIETĂŢI FIZICE GENERALE

În structura chimică a diferitelor taninuri existînd deosebiri mari, proprietăţile acestor substanţe variază şi ele de la caz la caz. Ele prezintă totuşi unele proprietăţi fizice asemănătoare.

Taninurile sînt în majoritatea lor substanţe amorfe, de culoare albă sau gălbuie. În apă caldă sînt parţial sau total solubile, formînd soluţii coloidale. Din aceste soluţii taninurile sînt precipitate mai mult sau mai puţin complet de către sărurile minerale. Cu unele excepţii, taninurile sînt insolubile sau greu solubile în solvenţi organici, ca benzen, cloroform, eter, mai uşor solubile în metanol, etanol şi acetonă apoasă.

Flobafenele sînt substanţe colorate în roşu sau roşu-brun, aproape insolubile în apă fierbinte.

Gustul taninurilor este astringent. Conţinutului în taninuri se datoreşte gustul astringent al unor organe vegetale bogate în taninuri, cum sînt de exemplu unele fructe.

Substanţele simple care participă la construcţia taninurilor sînt în majoritatea cazurilor substanţe cristalizate, în general greu solubile în apă rece, mai uşor solubile în apă fierbinte, solubilitatea lor scăzînd cu creşterea greutăţii moleculare.

PROPRIETĂŢI CHIMICE GENERALE

CARACTER ACID. Taninurile au caracter acid. Soluţiile lor apoase consumă la titrare între 5 şi 10 ml NaOH n/10 pentru un gram substanţă uscată. Caracterul acid se datoreşte în unele cazuri prezenţei în moleculă a grupărilor carboxilice, în alte cazuri grupărilor hidroxilice fenolice.

CARACTER REDUCĂTOR. Datorită structurii lor polifenolice taninurile manifestă, ca şi polifenolii simpli, caracter reducător. Ele reduc soluţia Fehling, iodul, permanganatul de potasiu, apa oxigenată, clorura de aur etc.

REACŢII DE PRECIPITARE. Cea mai caracteristică dintre reacţiile de precipitare ce le dau taninurile este aceea de precipitare a proteidelor din soluţie, îndeosebi a albuminei şi a gelatinei. Reacţia de precipitare a gelatinei serveşte pentru diferenţierea taninurilor naturale de alte substanţe cu caracter fenolic.

Introducînd praf de piele sau gelatină într-o soluţie apoasă de taninuri, acestea sînt adsorbite cantitativ, spre deosebire de fenolii simpli, eventual prezenţi, care rămîn în soluţie.

Taninurile sînt adsorbite din soluţie şi de către oxidul de aluminiu şi cărbunele activ.

Taninurile sînt precipitate din soluţie de către alcaloizi şi alte substanţe organice cu caracter bazic, ca fenilhidrazină, chinolină etc., cu formare de combinaţii saline, greu solubile.

Cu ionii metalelor, taninurile dau de asemenea precipitate greu solubile. În cazul cînd taninurile conţin grupări carboxilice, precipitarea se produce de regulă abia după ce grupările carboxilice sînt salificate. Ca reactivi de precipitare se utilizează mai frecvent acetatul de potasiu, de amoniu şi în primul rînd acetatul de plumb neutru sau bazic. Taninurile precipită de asemenea sub acţiunea sărurilor de cupru, zinc, aluminiu, nichel şi a hidroxizilor alcalino-pămînţoşi. Multe din precipitatele cu metale sînt colorate. Combinaţiile taninurilor cu sodiu sînt în general uşor solubile.

Molibdatul de amoniu şi wolframatul de sodiu precipită de asemenea taninurile. Acidul arsenic produce o coagulare a taninurilor, cu transformare ulterioară într-o masă sticloasă.

Taninurile condensate precipită, spre deosebire de taninurile hidrolizabile, cu apă de brom.

REACŢII DE CULOARE. Cea mai mult utilizată reacţie de culoare pe care o dau taninurile este aceea cu săruri ferice. Prin tratarea soluţiilor de taninuri cu clorură ferică se obţine o coloraţie albastră sau verde; în mediu slab bazic colorația este albastru-violetă. Colorația se datorește formării unor combinații complexe cu ionii ferici.

Multe din reacțiile de precipitare cu metalele amintite mai sus, dînd naștere la precipitate colorate, pot fi considerate și ca reacții de culoare. Clorura de vanadiu produce o colorație intens albastră.

Cu acidul azotos taninurile dau colorații diferite.

HIDROLIZĂ ȘI DESCOMPUNERE. Taninurile din grupa celor hidrolizabile sînt descompuse ușor hidrolitic, sub acțiunea acizilor minerali și a enzimelor specifice. Elagotaninurile se hidrolizează deosebit de ușor, de cele mai multe ori chiar prin fierberea soluțiilor apoase, sub acțiunea acidității lor proprii. Celelalte taninuri hidrolizabile se hidrolizează la fierbere cu H_2SO_4 diluat sau cu HCl diluat. În cercetările privind produșii de hidroliză se utilizează ca agent hidrolizant H_2SO_4 5 %, care acționează în măsură mai mică asupra produșilor de hidroliză decît acidul clorhidric.

Taninurile condensate sînt în general rezistente la acțiunea acizilor minerali diluați.

Alcaliile hidrolizează și transformă în funcție de concentrație mai mult sau mai puțin profund atît taninurile hidrolizabile cît și cele condensate.

Prin încălzire uscată la temperaturi mai ridicate taninurile hidrolizabile dau pirogalol, pe cînd taninurile catechinice dau pirocatechină, ceea ce permite o clasificare în taninuri pirogalolice și pirocatechinice.

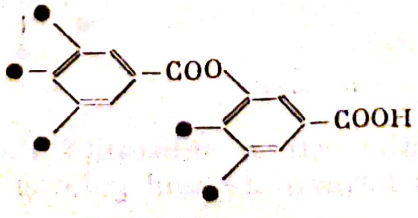
TANINURI HIDROLIZABILE

COMPONENȚI AI TANINURILOR HIDROLIZABILE

La construcția taninurilor hidrolizabile participă o monoglucidă, de cele mai multe ori D-glucoza, și acizi polifenolici, care derivă de la acidul galic. Unii dintre acizii polifenolici au fost găsiți și liberi în diferite organe vegetale.

Acidul galic a fost descris în capitolul asupra acizilor organici. El participă la construcția unor galotaninuri și elagotaninuri.

Acidul m-digalic sau **m-galoil-galic** format din două molecule de acid galic, prin esterificare, corespunde formulei



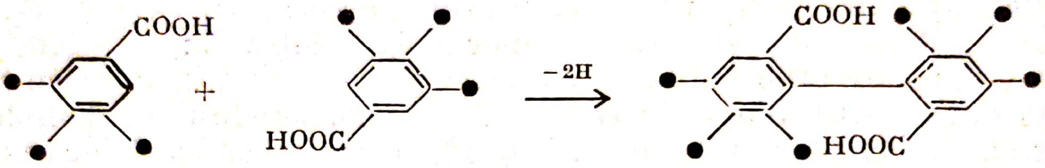
Acid m-digalic

Acidul m-digalic face parte din substanţele numite de E. Fischer şi K. Freudenberg (1910) depside (v. p. 1197), care se obţin prin esterificarea între ele a două molecule de acizi fenoli.

În stare pură acidul m-digalic este o substanţă albă, cristalină (p.t. = 285°C), care dă majoritatea reacţiilor caracteristice taninurilor.

Din „acid tanic" comercial a fost izolat acidul m-galoil-m-digalic (acid m-trigalic) (H.G.C. King şi T. White, 1961).

Acidul hexahidroxidifenic este un acid bibazic ce se formează din două molecule de acid galic prin dehidrogenare sub acţiunea oxidanţilor



Acid galic   Acid hexahidroxidifenic

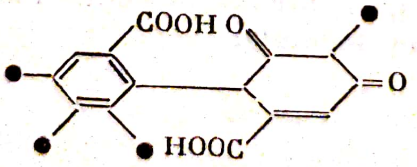
Acidul hexahidroxidifenic este optic activ. În soluţie metanolică el se transformă prin lactonizare, încet la temperatura camerei, repede la cald în acid elagic.

Acidul hexametoxidifenic, care se obţine prin hidroliza corilaginei (v. p. 1187) metilate, mai stabil decît acidul hexahidroxidifenic, prezintă în soluţie etanolică rotaţia sp. $[\alpha]_D + 25{,}8°$. Activitatea optică a acestor acizi difenici este interesantă prin faptul că este primul caz întîlnit în natură de izomerie optică datorită impiedicării sterice a rotaţiei libere, găsită mai întîi la bifenili ce poartă substituenţi în poziţia orto faţă de legătura ce uneşte cele două nuclee (izomerie atropică) (O. Th. Schmidt şi colab., 1951/52).

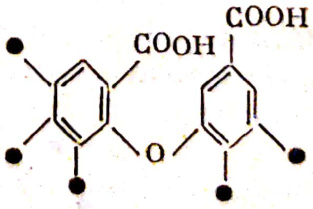
Din taninuri de valonee (v. p. 1188) şi *Castanea vesca*, metilate, s-a obţinut acid hexametoxidifenic levogir (O. Th. Schmidt şi H. Grünewald, 1956; W. Mayer şi U. Panther, 1956).

Acidul dehidrohexahidroxidifenic este un derivat m-chinonic, care constituie probabil o unitate structurală a unor taninuri din fructele de *Caesalpinia brevifolia* (O. Th. Schmidt, 1960).

Acidul dehidrodigalic, format de asemenea din două molecule de acid galic, a fost izolat din frunzele tinere şi mugurii de *Castanea vesca* (castan nobil) (W. Mayer, 1952; W. Mayer şi G. Bauni, 1956)



Acid dehidrohexahidroxidifenic

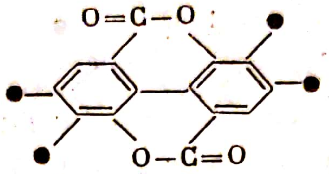


Acid dehidrodigalic

Acidul dehidrodigalic este o substanţă incoloră, pe care alcaliile diluate o descompun cu formare de acid galic şi alţi produşi de descompunere.

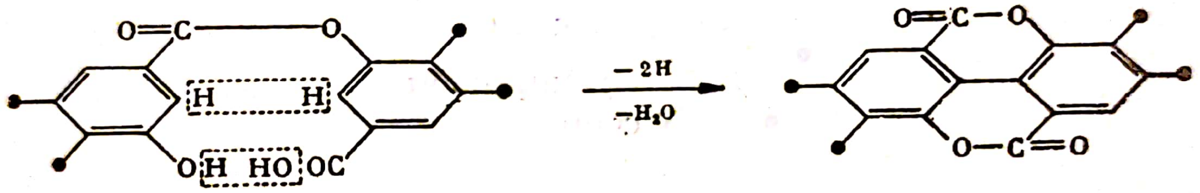
Acidul dehidrodigalic a fost obţinut şi prin sinteză (W. Mayer şi R. Fikentscher, 1956).

Acidul elagic, format ca şi acizii precedenţi din două molecule de acid galic, are o structură dilactonică



Acid elagic

Acidul elagic se poate obţine prin hidroliza elagotaninurilor sau prin oxidarea acidului galic în soluţie alcalină cu oxigen din aer, cu persulfat de potasiu, cu iod, cu acid arsenic, cu clorură ferică sau cu alţi oxidanţi. Se mai poate obţine prin oxidarea acidului m-digalic cu apă oxigenată, conform



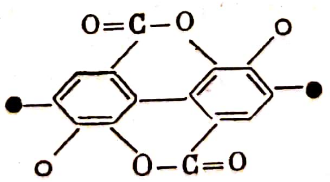
Acid m-digalic

Acid elagic

Acidul elagic este o substanţă galbenă, care cristalizează cu $2H_2O$ pe care le pierde la încălzire. Este greu solubil în apă, alcool, eter şi alţi solvenţi organici, dar uşor solubil în KOH.

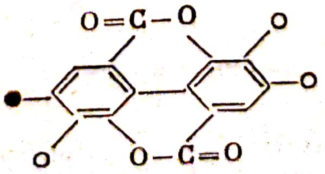
Acidul elagic a fost găsit liber în numeroase organe vegetale, îndeosebi în frunze (O. Th. Schmidt şi E. Komarck, 1955; E. C. Bate-Smith, 1956).

În rădăcinile de *Euphorbia formosana* a fost găsit şi eterul dimetilic al acidului elagic (ace galbene, p.t. 337–338°C) (J. Shinoda şi Ch. P. Kun, 1931; E. Lederer, 1949)



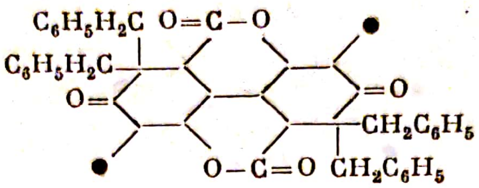
Eter dimetilic al acidului elagic

Un eter trimetilic al acidului elagic (p.t. 293–294°C) a fost izolat din *Eugenia maire* (L. H. Briggs şi colab., 1961)



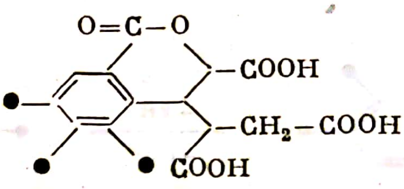
Eter trimetilic al acidului elagic.

Prin tratarea acidului elagic cu clorură de benzil s-a obținut **elagorubina,** care cristalizează din acetonă-metanol sub formă de prisme roșii (p.t. 220–224°C) (L. Jurd, 1959)



Elagorubină

Acidul chebulic este un acid cu trei grupări carboxilice libere, ce se obține prin hidroliza acidului chebulinic (v. p. 1185)

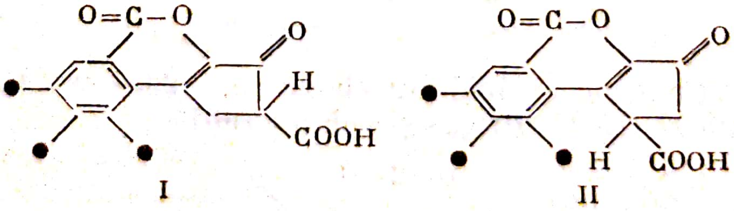


Acid chebulic

Acidul chebulic a fost găsit mai întîi în taninurile fructelor de *Terminalia chebula* (mirobalane) (K. Freudenberg, 1919). Din 100 g mirobalane s-au obținut 10 g eter trimetilic al acidului chebulic (W. Mayer, 1951). Structura acidului chebulic a fost stabilită de O. Th. Schmidt și colab. (1950–1952).

Acidul chebulic este o substanță optic activă $[\alpha]_D^{22}$ + 25,6° (apă), amorfă, care consumă la titrare trei echivalenți de hidroxid. Cu taliu și cu brucină acidul chebulic dă săruri bibazice, cristaline.

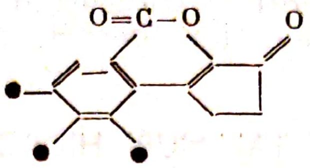
Acidul brevifolincarboxilic, obținut din taninul brevilagină (v.p. 1187), este un acid care dispune de o grupare carboxilică liberă, a cărei poziție exactă nu a putut fi încă determinată. Constituția acestui acid corespunde formulei I sau II, formula I fiind mai probabilă (O. Th. Schmidt și K. Bernauer, 1954)



Acid brevifolincarboxilic

Acidul brevifolincarboxilic este o substanță galbenă, care se transformă ușor prin pierdere de CO_2 în brevifolină.

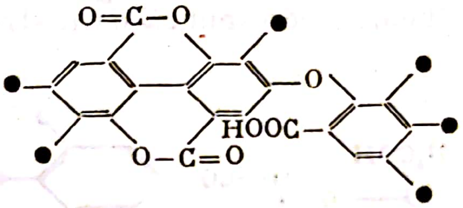
Brevifolina corespunde formulei (O. Th. Schmidt şi K. Bernauer, 1954)



Brevifolină

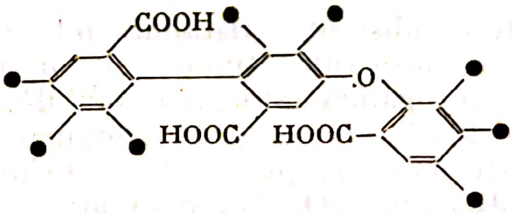
Brevifolina este de asemenea de culoare galbenă. Structura brevifolinei a fost confirmată prin sinteză (K. Bernauer şi O. Th. Schmidt, 1955; R. D. Haworth şi J. Grimshaw, 1955).

Acidul valoneic este format din trei molecule de acid galic. A fost obţinut prin hidroliza unor elagotaninuri din *Quercus valonea*, sub formă dilactonică (O. Th. Schmidt şi E. Komarck, 1955)



Dilactona acidului valoneic

Dilactona este o substanţă insolubilă în apă, care dă prin acetilare un derivat hexaacetilat (p.t. 270—274°C). Acidul valoneic liber, cu formula



Acid valoneic

nu a putut fi obţinut sau izolat.

Elementele structurale ale taninurilor hidrolizabile arătate mai sus pot fi considerate ca derivînd formal din 2 sau 3 molecule de acid galic, după cum se poate vedea din următorul tablou:

2 molecule acid galic	$-H_2O$	→ acid m-digalic
2 molecule acid galic	$-H_2$	→ acid hexahidroxidifenic
2 molecule acid galic	$-H_2$	→ acid dehidrodigalic
2 molecule acid galic	$-H_2$, $-H_2O$	→ acid elagic
2 molecule acid galic	$-H_2$, $+H_2O$	→ acid chebulic
2 molecule acid galic	$-H_2$, $-H_2O$, $-CO_2$	→ acid brevifolincarboxilic
2 molecule acid galic	$-H_2$, $-H_2O$, $-2CO_2$	→ brevifolină
3 molecule acid galic	$-2H_2$	→ acid valoneic

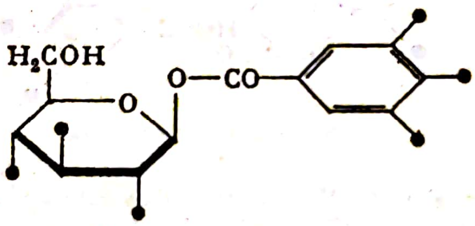
Substanțele descrise mai sus reprezintă elementele structurale ale taninurilor hidrolizabile ce au putut fi izolate pînă în prezent. Este probabil că în viitor se vor izola și alți constituenți ai taninurilor hidrolizabile, pe măsură ce studiul taninurilor din diferitele plante va progresa.

DIFERITE TANINURI HIDROLIZABILE

Pînă în prezent a putut fi lămurită total sau parțial structura următoarelor taninuri hidrolizabile.

GALOTANINURI

Din revent (*Rheum officinale*) a fost izolat de către E. Gilson (1902) cel mai simplu galotanin cunoscut, numit **glucogalină** sau **β-glucogalină**, care este o 1-galoil-β-glucoză, corespunzătoare structurii



Glucogalină

Glucogalina este o substanță cristalină (p.t. 211—212°C, $[\alpha]_D -25°$, apă), care se hidrolizează ușor sub acțiunea acizilor minerali și a emulsinei. În solvenți organici glucogalina este greu solubilă. Constituția ei a fost confirmată prin sinteză (E. Fischer și M. Bergmann, 1918).

Prin anomerizare (vol. I, p. 24) s-a obținut α-glucogalină (p.t. 197—198°C, $[\alpha]_D + 97°$, apă) (O. Th. Schmidt și J. Herok, 1954).

Cercetări mai recente au arătat că α-glucogalina este de fapt 2-galoil-α-D-glucoză (O. Th. Schmidt și H. Reuss, 1961).

Tot în revent a fost găsit (E. Gilson, 1903) un alt galotanin, numit **tetrarină.** În urma hidrolizei cu H_2SO_4 diluat se obține dintr-un mol tetrarină: 1 molD-glucoză, 1 mol acid galic, 1 mol acid cinamic și 1 mol reosmină, conform reacției

$$\underset{\text{Tetrarină}}{C_{32}H_{32}O_{12}} + 3H_2O = \underset{\text{D-Glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Acid galic}}{C_7H_6O_5} + \underset{\text{Acid cinamic}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Reosmină}}{C_{10}H_{12}O_2}$$

Reosmina este o fenolaldehidă de constituție încă neprecizată.

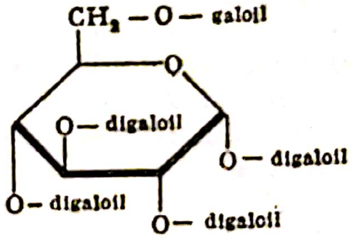
Tetrarina este ușor solubilă în alcool 80%, alcool metilic, acetonă, soluții apoase de NaOH, NH_3 și insolubilă în apă, eter, benzen și cloroform.

Taninul chinezesc se obține de obicei din galele (gogoși de ristic) de pe frunzele de *Rhus semialata*, ce crește în Aisa orientală (China, Japonia etc.) și este unul din cele mai bine studiate taninuri. În stare uscată el se prezintă ca o masă dură, sfărîmicioasă, solubilă în apă și în solvenți organici. Soluțiile de tanin chinezesc sînt dextrogire. Comportarea optică a soluțiilor apoase este anormală. O soluție apoasă de 20% prezintă rotația specifică de +45° pînă la +53°. La soluțiile mai diluate valoarea rotației specifice crește pînă la +60°. În solvenți organici rotația specifică se modifică puțin cu concentrația.

Determinări de greutăți moleculare executate cu preparate diferite au dat valori variind între 1460—1790.

Supus hidrolizei alcaline sau acide, taninul chinezsc se scindează în acid galic și glucoză. În cazul preparatelor purificate se obține 93,6—94% acid galic și 6,8—7,9% D-glucoză.

Cercetările asupra structurii chimice (E. Fischer, 1911, 1918/19; K. Freudenberg, 1911; L. Lijin, 1914; J. Herzig, 1923; P. Karrer și colab., 1922/23 și alții) au arătat că taninul chinezesc este un amestec de diferiți esteri ai α-sau β-glucopiranozei cu acizii galic și m-digalic. Componentul principal al acestui tanin este esterul 1-galic-2,3,4,6-m-digalic al α-glucopiranozei, reprezentat schematic precum urmează:



Alături de acest component principal se găsesc alte galoil-glucoze, ca tetra- sau pentagaloil, respectiv digaloil, sau poligaloil-glucoze. De fapt una sau alta din grupările hidroxilice ale D-glucozei poate fi esterificată fie cu acidul galic, fie cu acidul digalic sau cu un acid poligalic format din 3—5 molecule de acid galic legate unele de altele sub formă depsidică (R. D. Haworth și colab., 1961).

Taninul turcesc se obține în primul rînd din galele de pe ramurile stejarului *Quercus infectoria*, numite gale de Aleppo. Extragerea se face cu apă rece, la care se adaugă puțin cloroform. După purificare și uscare, taninul turcesc se prezintă ca o masă dură, sfărîmicioasă.

Rotația specifică a soluțiilor apoase (7%) este de +2,5° pînă la +5° iar cea a soluțiilor acetonice de +23°.

Diferitele preparate de tanin turcesc dau prin hidroliză 10—20% D-glucoză și 80—90% acid galic.

Ca și taninul chinezesc, cel turcesc este o galoil-glucoză, de constituție neunitară. În amestec se găsesc esteri ai D-glucozei cu acizii galic și m-digalic, în care trei, patru sau toate cele cinci grupări hidroxilice ale α- sau β-glucopiranozei sînt esterificate (R. Armitage și colab., 1962).

Galotaninuri de tipul taninului turcesc se găsesc și în coaja, lemnul și frunzele stejarilor ce cresc în Europa (*Quercus pedunculata* și *sessiliflora*), cît și în cele ale castanilor și ale altor esențe, adeseori alături de elagotaninuri.

Taninul sumach se izolează din frunzele arbustului *Rhus coriaria*, care crește îndeosebi în Sicilia și în Asia Mică. Extragerea taninului se face cu apă la care s-a adăugat puțin toluen, la temperatura de 30—35°C. Randamentul în tanin purificat este de 7—8%, calculat la frunzele uscate.

Rotația specifică a unei soluții apoase de 5% este de +53°. Rotația crește cu diluția pentru a atinge valoarea de +70° la o concentrație de 0,3%.

Hidroliza enzimatică duce la un amestec de 8,2% D-glucoză și 88% acid galic. Prin hidroliza prelungită cu H_2SO_4 5% s-au obținut 6% D-glucoză și 82,2% acid galic și acid m-digalic (W. Münz, 1929; G. N. Catravas și K. S. Kirby, 1948).

Cercetări mai recente au arătat că taninul sumach se poate fracționa în două componente, una acidă și alta neutră. Ambele componente dau la hidroliză acidă acid galic, D-glucoză, D-arabinoză și L-ramnoză. Ca produs intermediar al hidrolizei a putut fi identificat acidul m-digalic (W. Grassmann și colab., 1956).

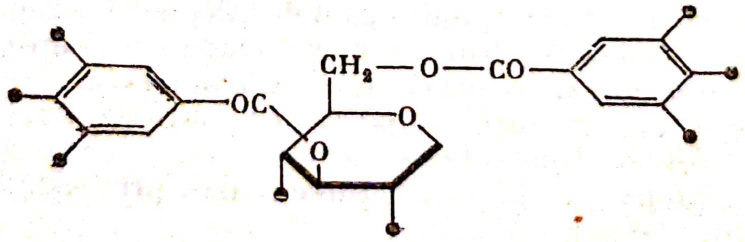
Componentul principal al taninului sumach este o pentagaloil-glucoză în care grupările hidroxilice ale glucopiranozei sînt esterificate cu acidul galic și cu acidul m-digalic. Taninul sumach se apropie astfel mai mult de structura taninului chinezesc decît de aceea a taninului turcesc.

Înrudit cu taninul sumach este taninul numit **scumpia**, care se extrage din arbustul *Rhus cetinus* și *Rhus typhina*, care cresc în Europa.

Acer taninul a fost izolat din frunzele de *Acer ginnale*, care crește în Coreea. Din 500 g frunze uscate, A. G. Perkin și Y. Uyeda (1922) au obținut prin extragere cu alcool absolut și purificare ulterioară, 37 g tanin sub forma unei mase gălbui, spongioase. Prin purificare mai avansată se obține acer taninul cristalizat, cu p.t. 164—166°C, ușor solubil în alcool, mai greu în apă caldă, $[\alpha]_D^{2+} + 17,5°$ (acetonă).

Cu $FeCl_3$ acer taninul dă colorația albastră caracteristică taninurilor.

Tratat cu H_2SO_4 5% la 100°C acer taninul se hidrolizează, dînd 2 molecule de acid galic și una de poligalitol (aceritol) (v.p. 765). Moleculele de acid galic esterifică grupările hidroxilice 3 și 6 din poligalitol (N. Kutani, 1955, 1960)



Acer tanin

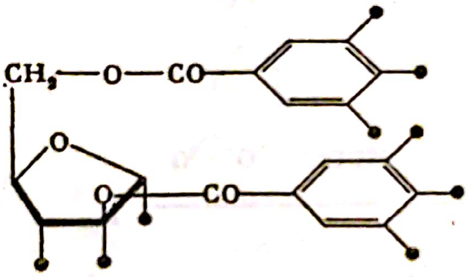
Acer taninul a fost izolat și din scoarța de *Acer spicatum* (J. L. Powers și E. L. Cataline, 1940).

Hamameli taninul a fost găsit pentru prima dată de F. Grüttner (1898) în coaja arbustului *Hamamelis virginica* din America de Nord. Taninul a fost studiat mai apoi de K. Freudenberg şi colab. (1924), O. Th. Schmidt (1929) şi alţii.

Hamameli taninul este o substanţă frumos cristalizată (cu 6 mol H_2O). Extragerea din coaja de *Hamamelis virginica* se face cu acetonă, materialul brut fiind apoi supus unei serii de operaţii de purificare. Hamameli taninul constituie cam 1% din coaja uscată şi 1—2% din conţinutul total în taninuri a cojii.

Soluţiile apos — metanolice prezintă o rotaţie specifică de +14,3° pînă la +15,3°.

Prin hidroliză cu H_2SO_4 diluat, fierbinte sau mai bine enzimatic cu tanază, hamameli taninul se scindează în două molecule de acid galic şi una de hamameloză (vol. I, p. 79). Hamameli taninul are după K. Freudenberg (1919) următoarea structură probabilă



Hamameli tanin (formulă probabilă)

Alte taninuri din *Hamamelis virginica* sînt puţin studiate. Sub numele de **γ-hamameli tanin** a fost descrisă o substanţă formată din 2 moli D-glucoză, acid galic şi acid 3-metoxi-galic (C.P. Edwards şi M. Nierenstein, 1943).

Prin metanoliza galotaninurilor din *Rhus semialata*, *typhina* şi *coriaria* s-a obţinut tetra- şi penta-O-galoil-β-D-glucopiranoză. S-a găsit că galotaninurile din *Rhus* sînt monomere în soluţie acetonică, dar polimere în soluţie apoasă (J. W. Gramshaw şi colab., 1961/62).

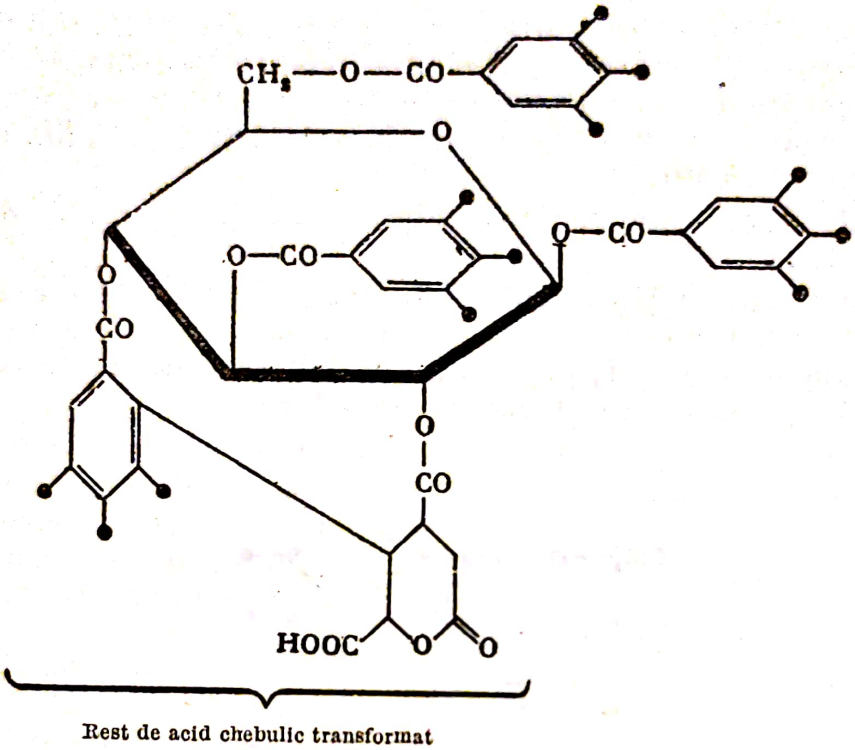
Acidul chebulinic a fost primul galotanin cristalizat obţinut de A. Fridolin (1884) din fructele de *Terminalia chebula*, cunoscute sub numele de mirobalane.

Acidul chebulinic se extrage din mirobalane cu apă rece, din care cristalizează după cîteva ore. Din fructele uscate fără sîmburi se obţine cam 4% acid chebulinic recristalizat.

Acidul chebulinic cristalizat corespunde formulei brute $C_{41}H_{34}O_{27} \cdot 9H_2O$ şi prezintă în soluţie alcool-apoasă rotaţia sp. $[\alpha]_D + 65°$. În apă fierbinte şi în numeroşi solvenţi organici acidul chebulinic este uşor solubil.

Supus hidrolizei, acidul chebulinic se scindează în trei molecule de acid galic, o moleculă D-glucoză şi o moleculă acid chebulic, a cărui structură a fost arătată mai sus (K. Freudenberg, 1919/20).

Din rezultatele obținute la hidroliză și din alte cercetări rezultă că acidul chebulinic este o 1,3,6-trigaloil-2,4-chebuloil glucoză, cu următoarea formulă probabilă (O. Th. Schmidt și colab., 1948—1952, 1956).

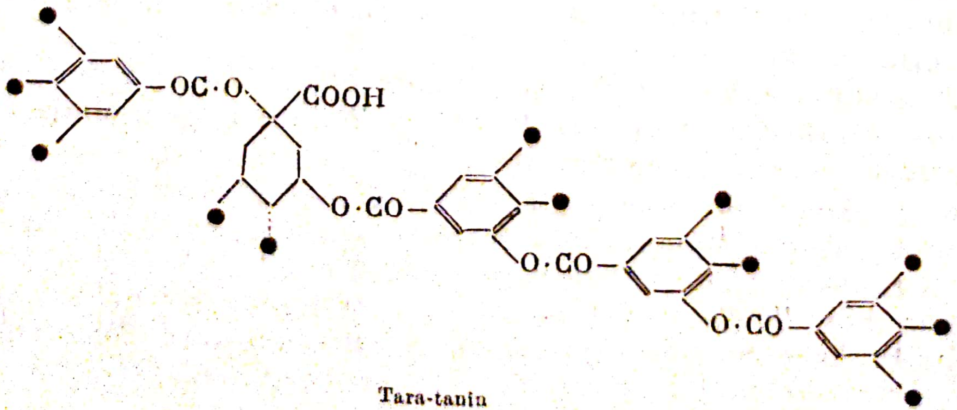


Acid chebulinic (formulă probabilă)

În mirobalane se găsesc alături de acidul chebulinic și elagotaninuri.

O structură foarte asemănătoare cu acidul chebulinic prezintă și acidul chebulagic, care se găsește de asemenea în mirobalane și în dividivi (D. Th. Schmidt și colab., 1948, 1950). Prin hidroliză totală se obține 1 mol D-glucoză, acid galic, acid elagic și acid chebulic. Spre deosebire de acidul chebulinic, acidul chebulagic conține la C_3 și C_6 ai D-glucozei în loc de două resturi de acid galic un rest de acid hexahidroxidifenic.

Din păstăile de *Caesalpinia spinosa* a fost izolat un tanin de tip special, numit **tara-tanin**, constituit din acid chinic esterificat cu acid galic sau galoil-galic (R. Armitage și colab., 1961).



Tara-tanin

În baza rezultatelor obținute la metanoliză s-a admis pentru tara-taninuri structura probabilă arătată mai sus (D. F. Horler și H. E. Nursten, 1961; E. Haslam și colab., 1962).

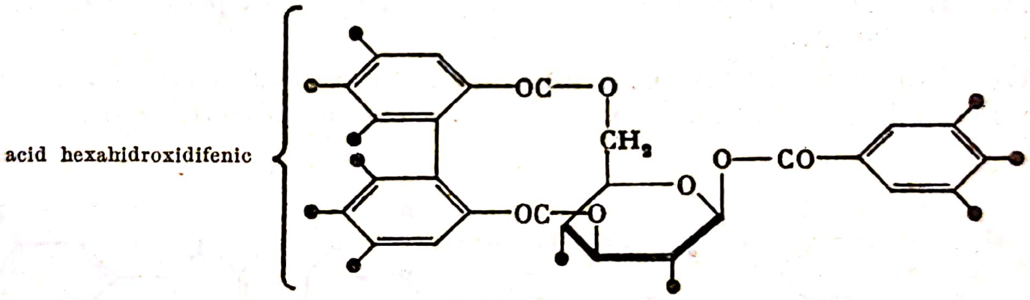
ELAGOTANINURI

În mirobalane și în dividivi, păstăile uscate de *Caesalpinia coriaria* și *tinctoria*, care cresc în America Centrală și în Indii, se găsește un elagotanin, numit **corilagină**. Acest tanin a fost izolat pentru prima oară sub formă cristalină de către O. Th. Schmidt și W. Nieswandt (1948).

Prin hidroliză acidă corilagina se desface în cîte o moleculă de D-glucoză, acid galic și acid elagic.

Hidroliza corilaginei se poate realiza și în etape. Se obține mai întîi o eliberare a acidului galic și apoi a acidului elagic, a căror formare poate fi urmărită cu ajutorul metodei cromatografiei pe hîrtie.

În corilagină se găsește legat de D-glucoză acidul hexahidroxidifenic, care la hidroliza acidă a corilaginei se transformă imediat după eliberare în acid elagic. Structura corilaginei corespunde unei 1-galoil-3,6-hexahidroxidifenoil-glucoză (O. Th. Schmidt și colab., 1952, 1954)



Corilagină

Corilagina (p.t. 204—205°C) prezintă o aciditate de ordinul polifenolilor. Soluțiile ei se caracterizează printr-o rotație specifică remarcabilă, $[\alpha]_D^{20}$ −246° (în etanol).

Izomeră cu corilagina este **juglanina** izolată din coji de nucă (L. Jurd, 1958). Juglanina (p.t. 235—237°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 52,0°) diferă de corilagină prin poziția încă neprecizată în care sînt legate de D-glucoză resturile de acid galic și de acid hexahidroxidifenic.

Din păstăile de *Caesalpinia brevifolia*, numite algarobilla, au fost izolate două elagotaninuri cristaline, de culoare galbenă, numite **brevilagină I** și **II** (O. Th. Schmidt, 1960).

Prin hidroliza brevilaginelor se obține D-glucoză, acid hexahidroxidifenic și acid dehidrohexahidroxidifenic.

Din lemnul de *Castanea vesca* și *Quercus robur* au fost izolate două elagotaninuri cristalizate, numite **castalagină** și **vescalagină** (W. Mayer și colab., 1959).

Elagotaninuri se găsesc în numeroase alte plante, fără ca izolarea în stare pură și stabilirea structurii lor să fi reușit pînă în prezent.

Astfel în valonee, cupele fructelor de *Quercus valonea*, stejar din Asia Mică și de *Quercus macrolopis* din Grecia, există un elagotanin care separă acidul valoneic la hidroliză. Este probabil ca acidul valoneic să fie legat de D-glucoză sau de o altă glucidă, prin cele două grupări carboxilice ce apar în urma deschiderii legăturilor lactonice.

Frunzele și lăstarii tineri ai castanului brun (*Castanea vesca*) conțin un elagotanin care la hidroliză pune în libertate acidul dehidrodigalic (v. p. 1178).

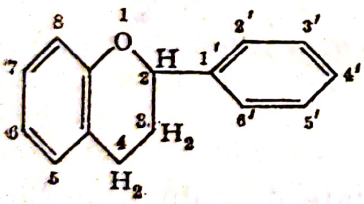
O structură diferită de celelalte taninuri hidrolizabile prezintă **teogalina,** izolată din frunzele de ceai, care este un ester galic al acidului chinic (vol. I, p. 427) (R.A. Cartwright și E.A.H. Roberts, 1955).

TANINURI CONDENSATE SAU CATECHIN TANINURI

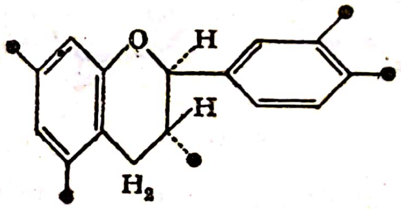
COMPONENȚI AI TANINURILOR CONDENSATE

Substanțele de construcție ale taninurilor condensate sînt diferite catechine. Ele derivă de la catechina propriu-zisă și au proprietăți asemănătoare cu aceasta.

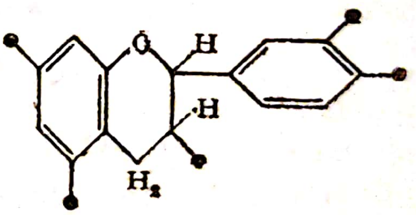
Catechina propriu-zisă este un derivat pentahidroxilat al flavanului și anume un hidroxiflavanol (3, 5, 7, 3′, 4′-pentahidroxiflavan)



Flavan



Catechină



Epicatechină

Catechina a fost descoperită în anul 1821 de F. Runge în extractul din lemnul de *Acacia catechu*, originară din Indiile Răsăritene.

Catechina dispune de doi atomi de carbon asimetrici (C_2 și C_3, în formula de mai sus), ceea ce determină existența a două perechi de antipozi diastereoizomeri, adică a patru izomeri optici și anume (+) și (−)-catechina, (+) și (−)-epicatechina și a doi racemați, (±)-catechina și (±)-epicatechina. La catechine nucleul benzenic de la C_2 și gruparea $-OH$ de la C_3 se găsesc în poziția trans, la epicatechine în poziția cis (J. W. Clark-Lewis, 1955; E. A. H. Roberts, 1955).

Toți izomerii optici ai catechinei sînt substanțe cristaline (ace sau plăci din apă), incolore, solubile în apă caldă, alcool, acetonă și greu solubile în eter.

Rotația specifică a (+)-catechinei în soluție aceton-apoasă 1 : 1 este de +17,1°, aceea a (—)-catechinei în același amestec de solvenți este de —60°.

Catechina precipită din soluție la adăugare de apă de brom și la tratare cu o soluție de aldehidă acetică acidulată cu HCl.

Cu $FeCl_3$ catechina dă o colorație verde închisă, care trece la adăugare de acetat de sodiu în violet închis. Cu o soluție de vanilină în acid clorhidric se obține o colorație roșie intensă, ce poate servi la identificarea catechinei prin cromatografie pe hîrtie.

Sub acțiunea acizilor, a alcaliilor și a enzimelor, catechina și epicatechina se condensează spre a da catechin taninuri amorfe.

Prin fierbere mai îndelungată cu acizi minerali diluați se separă din soluțiile apoase de catechină un precipitat de culoare roșie, numit roșu de catechină (flobafene). Acesta reprezintă un produs de condensare mai avansat decît catechin taninul. Catechinele dau produși de condensare și cu floroglucina (W. Mayer și F. Merger, 1961).

În natură există (+) și (—)-catechina, (+) și (—)-epicatechina, cît și racemații. În organele mai tinere ale plantelor apar în primul rînd (+)-catechina și (—)-epicatechina, care se transformă în părțile lemnoase mai bătrîne în formele stereoizomere.

În cantitate mare (+)-catechina (p.t. 175—177°C, subst. anhidră, $[\alpha]_D^{18}$ + 16°, apă), se găsește împreună cu cantități mici de (—)-epicatechină (p.t. 175—177°C, $[\alpha]_D$ —16,8°, apă) în gambir, extractul obținut din frunzele și ramurile lianei malaieze *Uncaria gambir* (K. Freudenberg și colab., 1921/22, 1935). (+)-Catechina a mai fost izolată din numeroase organe vegetale, de exemplu din coaja fructelor de *Castanea vesca* (*sativa*) (O. Th. Schmidt și G. Hüll, 1947), lemnul de *Prunus* sp. (M. Hasegawa și colab., 1952, 1956), frunzele și boabele de struguri (P. Dupuy și J. Puisais, 1955) etc. (±)-Catechina (p.t. 212—216°C) a fost găsită în frunzele de *Uncaria* sp. (R. P. Biggs și colab., 1931), rădăcinile de *Krameria argentea* (M. Nierenstein, 1932) și în ceaiul verde (A. E. Bradfield și M. Penney, 1948).

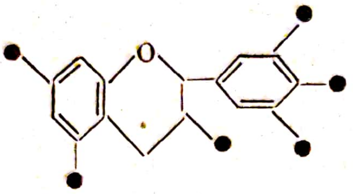
(+)-Epicatechina (p.t. 245°C, $[\alpha]_D$ + 60°, acetonă diluată), a fost găsită în cantități mici în gambir (A. G. Perkin și E. Yoshitake, 1902; K. Freudenberg și L. Purrmann, 1924) și în lemnul de *Eucalyptus* sp. și *Angophora intermedia* (R. P. Biggs și colab., 1931).

(—)-Epicatechina (p.t. 237—245°C, $[\alpha]_D^{25}$ —69°, etanol), se găsește alături de (—)-catechină, de (±)-epicatechină și de (±)-catechină, îndeosebi în catechu sau pegu-catechu, sucul îngroșat din lemnul salcîmului indian *Acacia catechu* (K. Freudenberg și colab., 1922). A mai fost izolată din nucile de Cola, boabele de cacao (K. Freudenberg și colab., 1930, 1932; W. G. C. Forsyth, 1955), din sucul îngroșat („kino") de *Myristica malabarica* (R. P. Biggs și colab., 1931), ceaiul verde (M. Tsujimura, 1934), lemnul de *Prunus ssiori* și *spinulosa* (M. Hasegawa, 1956) etc.

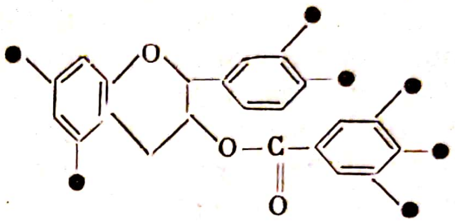
(±)-Epicatechina (p.t. 224—232°C) a fost obținută și din „kino" de *Eucalyptus* sp., *Angophora intermedia* ș.a. (R. P. Biggs și colab., 1931).

În afară de catechina propriu-zisă au fost izolate, din diferite organe vegetale, următoarele catechine:

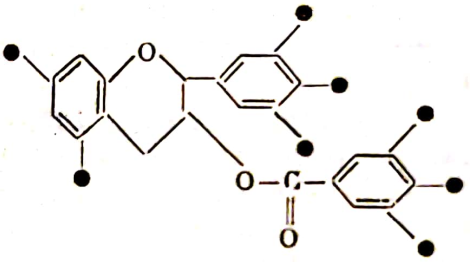
Galocatechine, care au fost găsite pentru prima dată în ceaiul verde japonez (M. Tsujimura, 1934), au fost izolate mai tîrziu și din ceaiul de Taivan (Formoza), Java, Ceylon și din boabele de struguri (W. B. Deijs, 1939; A. E. Bradfield și colab., 1947/48; S. V. Durmishidze, 1951). Se cunoaște structura următoarelor trei galocatechine : (—)-epigalocatechina (p.t. 218°C, $[\alpha]_D^{18} -67,5°$, etanol), (—)-catechingalatul (p.t. 253°C, $[\alpha]_D^{13} -177,5°$, etanol) și (—)-galocatechingalatul (p.t. 215—216°C, $[\alpha]_D^{21} -179°$, etanol)



(—)-Epigalocatechină



(—)-Catechingalat

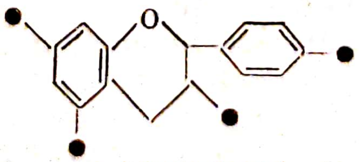


(—)-Galocatechingalat

Sub acțiunea acizilor galocatechinele se transformă în flobafene de culoare roșie-brună.

Din scoarța de *Casuarina equisetifolia* a fost izolată o galocatechină, numită casuarina, care s-a dovedit a fi (+)-galocatechină (p.t. 181—183°C, $[\alpha]_D + 19,7°$, în acetonă apoasă) (Y. Oshima, 1939).

(—)-**Epiafzelechina** a fost izolată de către F. E. King și colab. (1955) din lemnul diferitelor soiuri de *Afzelia*. Această catechină este un 3,5,7,4′-tetrahidroxiflavan, care cristalizează din alcool sub formă de ace (p.t. 240—243°C, desc., $[\alpha]_D^{19} -59°$ etanol).

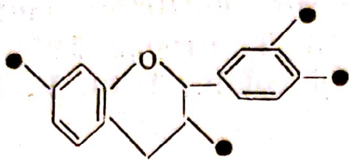


(—)-Epiafzelechină

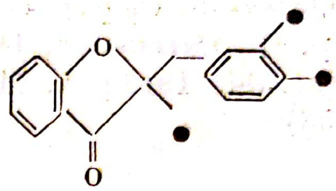
Prin fierbere cu acizi minerali tari (—)-epiafzelechina se transformă într-o flobafenă roșie.

Quebrachocatechina, cu alăturata formulă probabilă, a fost izolată din quebrachotaninuri (K. Freudenberg și P. Maitland, 1934).

Tot din quebrachotaninuri a fost izolată 2-benzil-2-hidroxicumaran-3-ona (H. G. C. King şi colab., 1961).

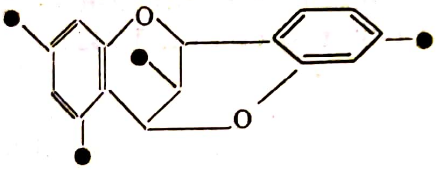


Quebrachocatechină

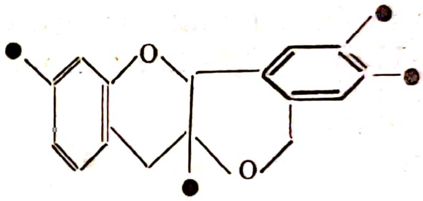


2-Benzil-2-hidroxicumaran-3-onă

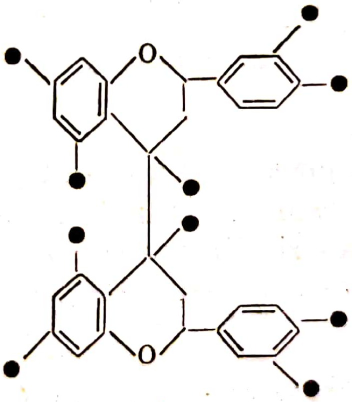
Cianomaclurina (p.t. 250°C, $[\alpha]_D^{20}$ +192°, apă), a fost găsită în lemnul de *Artocarpus integrifolia* (A. G. Perkin, 1905; H. Appel şi R. Robinson, 1935; P. C. Mitter şi S. S. Maitra, 1937; P. M. Nair şi K. Venkataraman, 1963), **peltoginolul** (desc. 240°C, $[\alpha]_D^{21}$ + 273°, ester acetic), izolat din lemnul de *Peltogyne porphyrocardia* (G. M. Robinson şi R. Robinson, 1935) şi **hemloctaninul** (amorf), izolat din scoarţa de *Tsuga canadensis* (A. Russell şi J. Todd, 1934)



Cianomaclurină

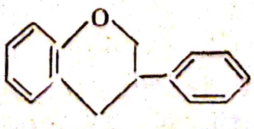


Peltoginol



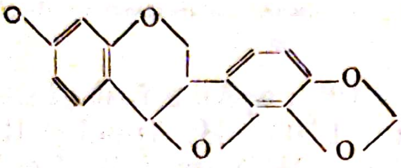
Hemloctanin

Înrudiţi cu catechinele propriu-zise sînt o serie de alţi flavani şi izoflavani. Aceştia din urmă derivă de la izo-flavan în care nucleul benzenic este legat la C_3 de nucleul dehidrobenzopiranic.

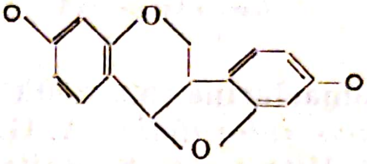


Izoflavan

Izoflavani ce însoţesc taninurile din lemnul unor arbori, sînt **pterocarpina** (p.t. 164–165°C, $[\alpha]_D^{20}$ $-207{,}5°$, cloroform) şi **homopterocarpina** (p.t. 85–87°C, $[\alpha]_D^{20}$ $-216°$, cloroform), găsite în lemnul de *Pterocarpus* sp. (P. Cazeneuve, 1874, 1887; B. T. Brooks, 1911; H. Ryan şi R. Fitzgerald, 1913; A. Mc Gookin şi colab., 1940, F. E. King şi colab., 1953)

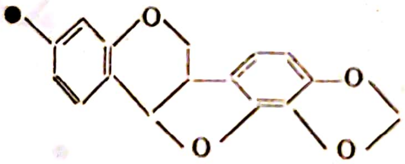


Pterocarpină



Homopterocarpină

În lemnul de *Andria inermis* a fost găsit un produs de demetilare a pterocarpinei, numit demetil-pterocarpină (hemhidrat, p.t. 100–105°C şi 174–175°C, $[\alpha]_D^{20}$ $-221°$, în metanol) (W. Cocker şi colab., 1962).



Demetil-pterocarpină

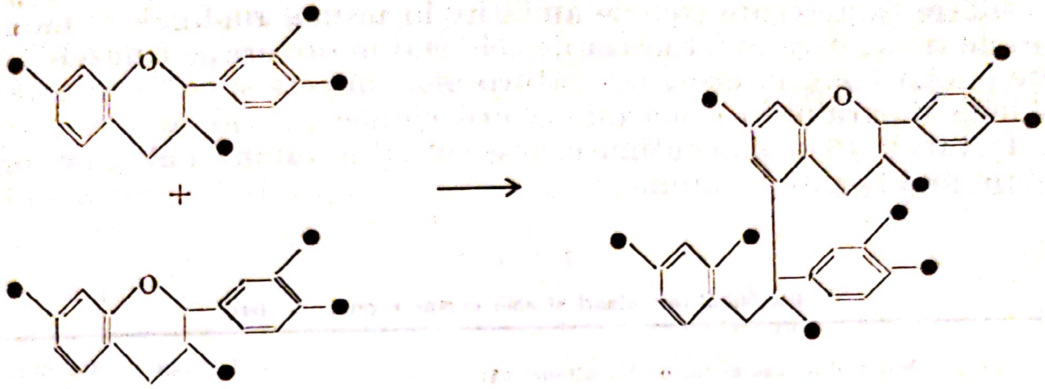
Unitatea structurală principală a unui tip special de tanin condensat izolat din scoarţa de pin este piceatanolul, care se găseşte în tanin sub formă de glucozid şi este descris din aceste motive în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 808) (W. Grassmann şi colab., 1958).

DIFERITE TANINURI CONDENSATE (TANINURI CATECHINICE)

Taninurile condensate naturale se formează după toate probabilităţile în urma condensării catechinelor, analog reacţiei ce se realizează *in vitro* sub acţiunea diferiţilor agenţi de condensare.

Catechin taninurile dau reacţiile caracteristice arătate la catechină, adică reacţia de culoare cu $FeCl_3$, formarea de flobafene etc.

Este probabil că taninurile condensate din diferitele vegetale reprezintă produşi cu grad diferit de condensare. Structura lor chimică mai intimă nu este încă cunoscută. K. Freudenberg admite că condensarea moleculelor de catechină s-ar face prin deschiderea punților eterice, conform reacției



A treia moleculă de catechină și apoi altele s-ar condensa în continuare în mod analog. Paralel cu procesul de condensare ar avea loc o deshidratare, apa eliminîndu-se între grupările hidroxilice secundare.

S-au dat pentru taninurile condensate și alte formulări (A. Russel, 1935), care au fost însă infirmate (R. L. Finch și D. E. White, 1950; J. Jack și colab., 1954).

Taninurile condensate sînt foarte răspîndite în natură. În cantitate mai mare ele se găsesc în lemnul arborelui sud american *Quebracho colorado*. **Quebracho taninul** este unul din cel mai bine studiat tanin condensat. El se compune dintr-o fracțiune greu solubilă și alta mai mică, solubilă. Cu $FeCl_3$ quebracho taninul se colorează în verde. Prin încălzire cu acizi se transformă în flobafene.

Quebrachotaninul este însoțit de fisetină, un pigment înrudit cu quercetina (v. p. 960).

Bogate în taninuri condensate sînt de asemenea scoarța și lemnul de *Persea lingue*, *Pistacia lentiscus* (arborele de mastix), *Picea vulgaris*, *Mangrove*, *Rhizophora*, castanul nobil și ordinar, molidul, stejarul, mesteacănul, răchita, salcîmul etc.

În cantitate mică taninuri condensate se găsesc în aproape toate vegetalele. Ele sînt de multe ori însoțite de taninuri hidrolizabile.

În numeroase plante se găsesc catechine condensate sub formă de flobafene, de culoare roșie sau roșie brună. O flobafenă este de exemplu substanța numită roșu de cacao, care se extrage din boabele de cacao (A. Heiduschka și B. Bienert, 1928). Substanța corespunde formulei brute $(C_{17}H_{16}O_7)_n$.

RĂSPÎNDIRE ÎN NATURĂ ȘI PRINCIPII DE DETERMINARE

După cum s-a arătat mai sus, în diferitele plante se găsesc de cele mai multe ori atît taninuri hidrolizabile, cît și taninuri condensate. Răspîndirea lor în regnul vegetal este aproape universală.

Bogate în taninuri sînt de la caz la caz coaja, lemnul, rădăcinile, frunzele, fructele și excrescențele plantelor. Asemenea organe vegetale bogate în taninuri servesc pentru extragerea materiilor tanante utilizate în diferite ramuri industriale.

Dintre excrescenţe trebuie amintite în primul rînd galele, numite şi gogoşi de ristic, care se formează de cele mai multe ori pe frunzele multor plante (stejar etc.), în urma înţepăturii unor insecte şi colţanii, care apar pe ghinda stejarului în urma înţepăturii viespei *Cynips calicis*.

În tabela 19 se dă conţinutul procentual în taninuri al unor organe vegetale mai bogate în taninuri.

Tabela 19

Conţinutul în taninuri al unor organe vegetale tanifere

Materialul vegetal (în ordine alfabetică)	Taninuri % din materialul uscat
a) *Scoarţă de*	
anin (arin) negru (*Alnus glutinosa*)	9–16
brad (*Abies alba*)	6
mangrove	28–48
mesteacăn (*Betula alba*)	10–11
mimoză (*Acacia decurrens, molissima, penninervis* etc.)	22–28
molift (*Picea excelsa*)	7–20
plop alb şi negru (*Populus alba* şi *nigra*)	9–10 şi 18–19
salcie (*Salix alba, fragilis* etc.)	7–13
salcîm (*Robinia pseudacacia*)	6– 7
stejar (*Quercus* var. dif.)	5–17
b) *Excrescenţe*	
Gale (gogoşi de ristic)	7–25
Colţani	24–35
c) *Fructe*	
Algarobilla (*Caesalpinia brevifolia*)	35–52
Dividivi (*Caesalpinia coriaria* şi *tinctoria*)	25–30
Mirobalane (*Terminalia chebula*), cu şi fără miez	25–48 şi 40–58
Trillo (*Quercus*, specii tropice)	30–53
Valonee (*Quercus valonea*)	16–38
d) *Frunze de*	
creţuşcă (*Filipendula ulmaria*)	8–12
Rhus coriaria, cetinus, typhina	15–35
Saxifraga crassifolia	16–17
e) *Lemn de*	
castan brun (*Castanea vesca*) şi sălbatic (*Aesculus hippocastanum*)	6–15
Quebracho colorado	14–26
salcîm (*Robinia pseudacacia*)	3,5–4
stejar (*Quercus* specii dif.)	3–10
f) *Rădăcini de*	
macriş (*Rumex* specii dif.)	20–22
Polygonum alpinum	16–20
Saxifraga crassifolia	20
Statice latifolia şi *gmelini*	17

Bogate în taninuri sînt de asemenea conurile de molid, care conțin 24—25% materii tanante.

Prin aplicarea cromatografiei de repartiție pe coloană de silicagel s-au obținut din taninurile ceaiului verde de Ceylon (—)-epigalocatechină, (±)-galocatechină, (—)-epicatechină, (—)-epicatechingalat și (—)-epigalocatechingalat (M. N. Zaprometov, 1958).

La frunzele de ceai din Crasnodar s-a constatat un conținut în taninuri de 30% la substanța uscată, cu următoarea compoziție (K. M. Djhemuradse și G. A. Șalneva, 1956):

60,38%	(—)-epigalocatechingalat	2,82%	(±)-galocatechină
17,16%	(—)-epigalocatechină	1,69%	(—)-epicatechină
15,56%	(—)-epicatechingalat	0,98%	(±)-catechină

Prin metoda cromatografiei pe hîrtie s-au putut pune în evidență în frunzele de ceai fermentat 12 catechine diferite (A. L. Cursanov, 1956).

Tot prin cromatografie pe hîrtie au fost identificați în taninurile de bumbac (—)-epigalocatechina, (±)-galocatechina, (—)-epicatechina, (±)-catechina, (—)-galocatechingalatul și (—)-epicatechingalatul (A. S. Sadikov și A. K. Karimdshanov, 1960).

Asupra conținutului în taninuri al diferitelor fructe din regiunile cu climă temperată, vezi capitolul asupra compoziției chimice a fructelor (vol. IV).

Din cauză că majoritatea plantelor conțin amestecuri de taninuri de constituție chimică foarte diferită, determinarea lor exactă prin aplicarea unei metode care să permită dozarea globală, nu este posibilă. Principiul metodelor mai uzuale constă în extragere cu apă fierbinte și adsorbirea taninurilor pe piele animală răzuită sau oxidarea extractelor cu $KMnO_4$ n/10. În urma extragerii cu apă fierbinte o bună parte din flobafenele greu solubile rămîn neextrase. Valorile obținute sînt aproximative.

Prin aplicarea metodei cromatografiei pe hîrtie și în strat subțire s-au putut separa și identifica nu numai diferitele taninuri, ci și elementele lor structurale (Th. White și colab., 1949—1952; R. S. Asquith 1951/52; D. G. Roux, 1952/53, K. M. Djemuradze și G. A. Șalneva, 1955, E. Stahl și P. J. Schorn, 1961 și alții). Identificarea pe hîrtie se face cu reactivi potriviți, ca soluție de $FeCl_3$, $AgNO_3$ amoniacal, acid sulfanilic diazotat etc., sau prin fluorescența în UV. De exemplu acidul elagic poate fi ușor identificat după tratarea hîrtiei cu amestec de acid acetic, HCl și apă, prin fluorescența violetă în UV (E. C. Bate-Smith, 1956).

ROL FIZIOLOGIC

Rolul fiziologic al taninurilor este puțin cunoscut. Cercetări recente par să indice că taninurile se acumulează în țesuturi care nu mai constituie sediul unui metabolism activ și că ar îndeplini rolul de substanțe ce protejează planta contra atacului din partea virusurilor și a microorganismelor.

Catechinele libere fac parte din sistemele redox ale plantei, putînd constitui transmițători între enzime oxidante și substratul oxidabil (A. L. Cursanov, 1956).

UTILIZĂRI PRACTICE

Taninurile se utilizează pe scară mare în procesul de tăbăcire a pielii. În acest scop se folosesc extractele apoase obținute din vegetale sau organe vegetale bogate în taninuri, cum sînt lemnul de quebracho, stejar și castan, scoarța de stejar, salcîm, mimoza, mangrove, fructele valonee, mirobalane, dividivi, algarobilla, frunzele de *Rhus* dif. specii, *Nauclea* și *Uncaria gambir*, galele și colțanii de stejar și altele.

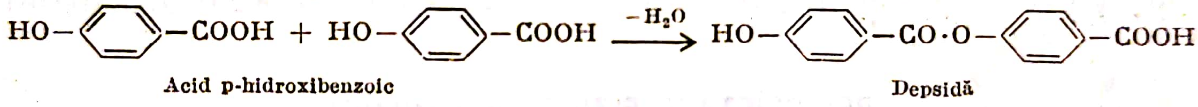
Taninurile se mai utilizează la fabricarea unor cerneluri, în alte ramuri ale industriei chimice, în farmacie, în industria textilă, la limpezirea vinului și în laboratoarele de chimie.

În practică se utilizează azi din ce în ce mai mult, îndeosebi la tăbăcitul pielii, tananți sintetici organici și anorganici.

Capitolul XV

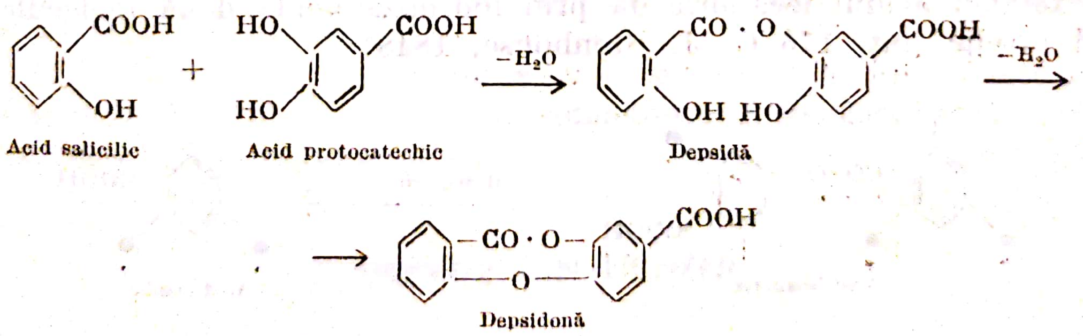
DEPSIDE ŞI DEPSIDONE

Prin depside se înţeleg, după E. Fischer şi K. Freudenberg (1910), combinaţii de tip esteric între două sau mai multe molecule de acizi fenolici identici sau diferiţi. Cel mai simplu reprezentant ce se poate obţine prin sinteză, dar neîntîlnit în natură, este depsida formată prin esterificarea între ele a două molecule de acid p-hidroxibenzoic


HO
COOH
+
HO
COOH
$-H_2O$
HO
CO·O
COOH
Acid p-hidroxibenzoic
Depsidă

Toate depsidele întîlnite în regnul vegetal derivă de la acizi polihidroxibenzoici.

Depsidone au fost numite de către Y. Asahina şi F. Fuzikawa (1934) depside în care cele două nuclee fenolice sînt unite şi printr-o legătură eterică. Spre exemplu din acid salicilic şi acid protocatechic se poate forma mai întîi o depsidă ce trece prin eterificare în depsidonă


COOH
OH
+
HO
HO
COOH
$-H_2O$
CO · O
OH HO
COOH
$-H_2O$
Acid salicilic
Acid protocatechic
Depsidă
CO · O
O
COOH
Depsidonă

Depsidonele din regnul vegetal derivă ca şi depsidele de la acizi polihidroxibenzoici.

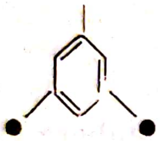
Depside şi depsidone libere au fost găsite în primul rînd în licheni şi în cazuri mai rare în *Aspergillus*.

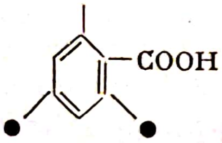
DEPSIDE

Depside derivînd de la acidul galic constituind unități structurale ale galotaninurilor au fost descrise în capitolul despre taninuri (v. p. 1 174). Acidul m-galoil-galic (m-digalic) (v. p. 1 177) a fost semnalat și liber în frunzele de ceai, format probabil prin hidroliză enzimatică din galotaninuri (E. A. H. Roberts și D. J. Wood, 1951).

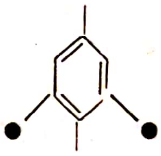
Alte depside libere au fost găsite pînă în prezent numai în licheni.

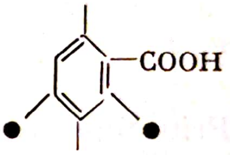
Se disting două grupe de depside din licheni, unele derivînd de la orcinol respectiv de la acidul orselic și altele de la metil-orcinol (β-orcinol) respectiv de la acidul metil-orselic (acid metil-orcin-carboxilic)


Orcinol



Acid orselic


Metil-orcinol (β-orcinol)



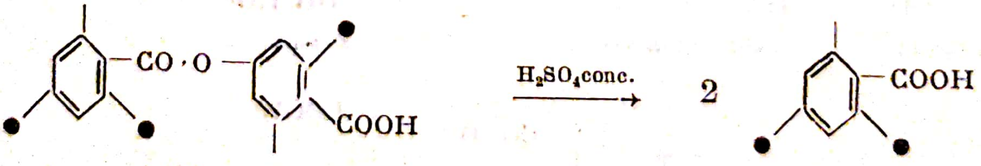
Acid metil-orselic (acid metil-orcin-carboxilic)

Gruparea carboxilică liberă se găsește în depsidele naturale cunoscute pînă în prezent în poziția para sau meta față de legătura esterică.

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Depsidele sînt substanțe bine cristalizate, mai ușor sau mai greu solubile în solvenți organici. Ele dau în general reacțiile caracteristice acizilor fenoli.

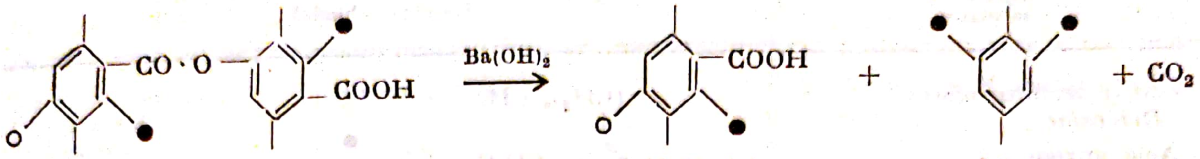
Sub acțiunea acidului sulfuric concentrat depsidele sînt ușor hidrolizate în acizii fenolici corespunzători (K. Fujii și S. Osumi, 1936). Astfel de exemplu acidul lecanoric dă prin hidroliză acidă două molecule de acid orselic (p.t. 176 °C, J. Stenhouse, 1848)



Acid lecanoric

Acid orselic

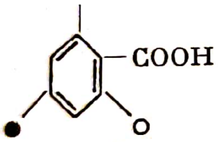
Hidroliza are loc ușor și sub acțiunea hidroxizilor alcalini sau alcalino-pămîntoși apoși, dar în acest caz scindarea hidrolitică este însoțită de cele mai multe ori și de o decarboxilare parțială a acizilor fenolici. Se obține de exemplu prin hidroliza alcalină a acidului barbatinic esterul metilic al acidului β-orcinol-carboxilic, numit acid rizoninic şi β-orcinol (metil-orcinol) (O. Hesse, 1903, G. Koller, 1932)



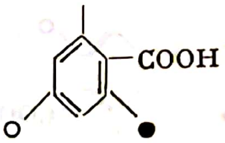
Acid barbatinic Acid rizoninic β-Orcinol

Acidul rizoninic, numit şi acid cocelinic, a fost găsit şi liber în *Evernia prunastri* (A. St. Phau, 1928).

Prin hidroliza altor depside s-au obţinut eteri metilici ai acidului orselic, cum sînt **eterul β-metilic al acidului orselic (I)**, care a fost izolat din *Lecanora gangaleoides* (T. J. Nolan şi J. Keane, 1943), **acidul everninic (II)** şi **sparasolul (III)** găsiţi liberi în *Evernia prunastri* (H. Walbaum şi A. Rosenthal, 1924; A. St. Phau, 1924; Y. Asahina şi M. Yanagita, 1933), **acidul olivetolcarboxilic** (IV) obţinut din acidul olivetoric (Y. Asahina şi colab., 1932, 1937).

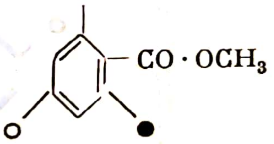


I



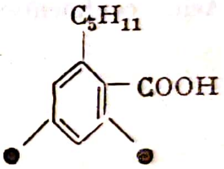
II

(p.t. 160 – 170°C desc.)



III

(p.t. 67 – 68°C)



IV

(p.t. 138 – 140°C)

Prin încălzire cu KOH metanolic se obţin esteri metilici ai acizilor fenolici ce participă la construcţia depsidei (Y. Asahina şi H. Akagi, 1935).

Cu clorura ferică depsidele dau o coloraţie roşie-violetă. Încălzite cu hidroxizi alcalini şi cloroform majoritatea depsidelor dau o coloraţie roşie cu fluorescenţă verde.

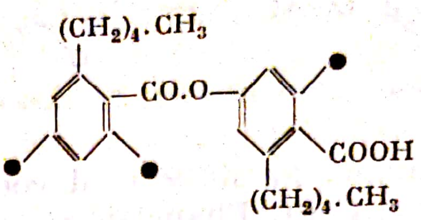
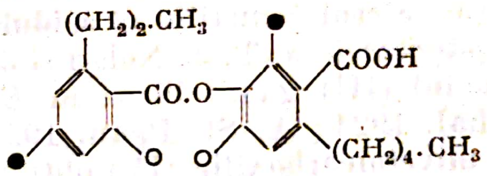
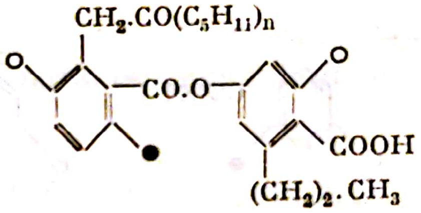
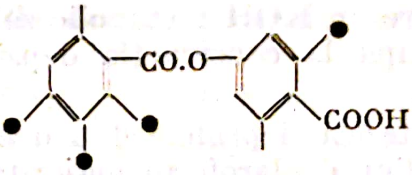
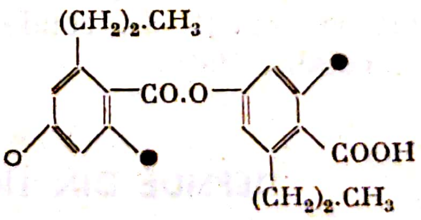
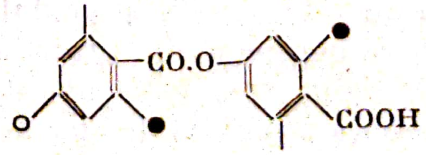
Pentru obţinerea depsidelor pe cale sintetică cu randamente bune a fost recomandat ca agent de condensare diciclohexil-carbodiimida (T. B. Seshadri şi colab., 1961).

DEPSIDE DIN LICHENI

Principalele depside, cu structură cunoscută, găsite în licheni, aparţinînd grupei acidului orselic şi acidului metil-orselic, sînt prezentate în tabela 20. Printre depsidele din grupa acidului orselic se găsesc cîteva tridepside, formate din trei molecule de acizi fenolici. Interesant de semnalat este prezenţa atomului de clor în depsida numită cloratranorină.

Tabela

Depside din licheni

Denumirea substanței	Formula chimică
Grupa acidului orselic *Didepside* Acid anziaic	 $(CH_2)_4.CH_3$ CO.O COOH $(CH_2)_4.CH_3$
Acid boninic	 $(CH_2)_2.CH_3$ COOH CO.O $(CH_2)_4.CH_3$
Acid confluentic	 $CH_2.CO(C_5H_{11})_n$ CO.O COOH $(CH_2)_2.CH_3$
Acid diploschistesic	
Acid divaricatic	 $(CH_2)_2.CH_3$ CO.O COOH $(CH_2)_2.CH_3$
Acid evernic	

(în ordine alfabetică)

Forma cristalelor și p.t.	Găsit în	Autori
ace (alcool sau acetonă dil.) 124 °C	*Anzia gracilis*	Y. Asahina și M. Hiraiwa (1935, 1937)
plăci (benzen + eter de petrol) 134,5 °C	*Ramalina boninensis*	Y. Asahina și T. Kusaka (1937)
157 °C	*Lecidea confluens*	S. Huneck (1962)
foițe (acetonă apoasă + ac. acetic) 174 °C (desc.)	*Diploschistes scruposus* (2–3 %)	W. Zopf (1906); G. Koller și H. Hamburg (1935); Y. Asahina și M. Yasue (1936)
ace (eter sau alcool dil.) 137 °C	*Evernia divaricata, thamnodes, illyrica* și *mesomorpha*; *Haematomma ventosum*; *Anzia japonica*	O. Hesse (1897, 1911); W. Zopf (1897/98, 1904); Y. Asahina și colab. (1932, 1935, 1937)
prisme sau ace (alcool sau acetonă dil.) 169–170 °C	*Evernia prunastri* (*vulgaris*) (2–2,8 %); *Ramalina calicaris*; *Usnea trichodea*	J. Stenhouse (1848, 1870); W. Zopf (1897); Y. Asahina și colab. (1932/33)

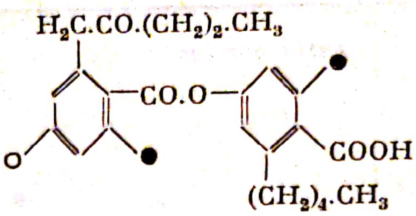
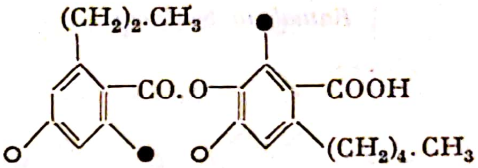
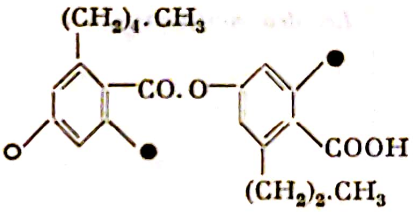
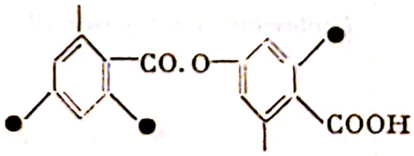
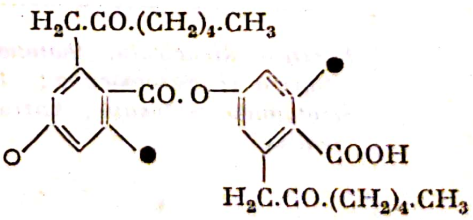
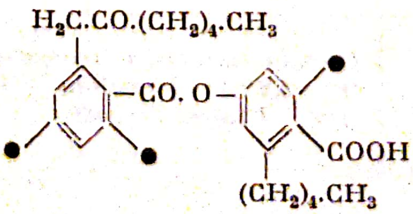
Denumirea substanței	Formula de structură
Acid glomeliferic	 $H_2C.CO.(CH_2)_2.CH_3$ CO.O COOH $(CH_2)_4.CH_3$
Acid homosekikaic	 $(CH_2)_2.CH_3$ CO. O COOH $(CH_2)_4.CH_3$
Acid imbricaric	 $(CH_2)_4.CH_3$ CO. O COOH $(CH_2)_2.CH_3$
Acid lecanoric α-orselinic, parmelialic, Leconarină)	
Acid microfilinic	 $H_2C.CO.(CH_2)_4.CH_3$ CO. O COOH $H_2C.CO.(CH_2)_4.CH_3$
Acid olivetoric	 $H_2C.CO.(CH_2)_4.CH_3$ CO. O COOH $(CH_2)_4.CH_3$

Tabela 20 (continuare)

Forma cristalelor și p.t.	Găsit în	Autori
prisme sau ace (benzen) 143—144 °C	*Parmelia glomellifera* (1,6 %)	W. Zopf (1899); Y. Asahina și H. Nogam (1937)
foițe sau prisme (benzen + eter de petrol) 133—137 °C	*Cenomyce fimbriata*; *Cladonia subpityrea* sau *pityrea* (0,13 %)	W. Zopf (1908); Y. Asahina și colab. (1937)
ace (benzen sau alcool dil.) 125—126 °C	*Parmelia locarnensis* și *perlata*	W. Zopf (1901/02); Y. Asahina și colab. (1935, 1937)
ace (alcool dil.) 175—176 °C	diferite soiuri de *Lecanora*, *Parmelia*, *Roccella* și numeroși alți licheni (pînă la 24 %)	E. Schunck (1842, 1845); O. Hesse (1898, 1904); W. Zopf (1897, 1899—1906); Y. Asahina și colab. (1926, 1930); K. Aghoramurthy și colab. (1955) etc.
ace (benzen + eter de petrol) 116 °C	*Cetraria collata*	Y. Asahina și F. Fuzikawa (1935)
ace (benzen sau alcool dil.) 150—151 °C	*Parmelia olivetorum*, *Evernia furfuracea*, *Alectoria divergens*.	W. Zopf (1900); Y. Asahina și colab. (1932, 1934)

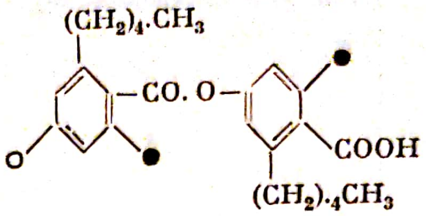
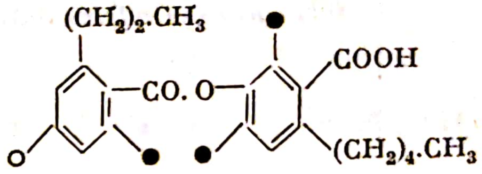
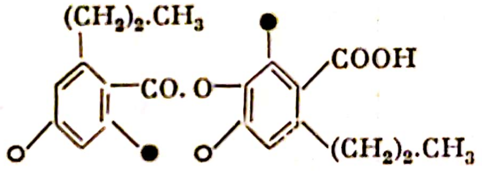
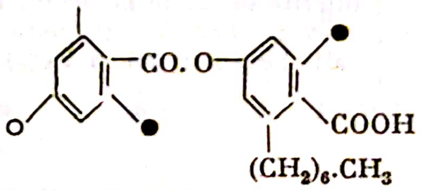
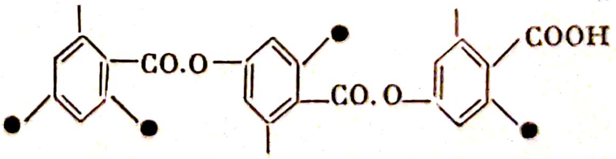
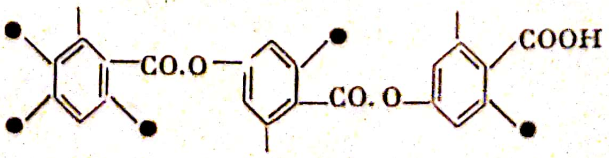
Denumirea substanței	Formula de structură
Acid perlatolic	
Acid ramalinolic	
Acid sekikaic	
Acid sferoforic (Sferoforină)	
Tridepside Acid giroforic	
Acid hiascinic	

Tabela 20 (continuare)

Forma cristalelor și p.t.	Găsit în	Autori
ace (benzen) 107–108 °C	*Parmelia perlata*; *Cladonia impexa*, *silvatica* și altele	Y. Asahina și colab. (1935, 1937); T. W. Breaden și colab. (1943); A. W. Evans (1944)
prisme sau plăci (benzen) 163–164 °C	*Ramalina farinacea*, var. *nervulosa*	Y. Asahina și T. Kusaka (1936)
ace (benzen) 143–144 °C	*Ramalina dilacerata*, *geniculata*, *farinacea*, *tayloriana* și *calicaris* (0,3–1,0 %)	M. Nakao (1925); Y. Asahina și colab. (1933, 1935); T. R. Seshadri și colab. (1950, 1953)
ace sau foițe (benzen) 136–140 °C	*Sphaerophorus fragilis*, *coralloides* și *melanocarpus*	W. Zopf (1898); Y. Asahina și A. Hashimoto (1934); A. Hashimoto și S. Koyama (1939)
ace (acetonă) 220 °C (desc.)	diferite soiuri de *Gyrophora*, *Parmelia* și alți licheni	J. Stenhouse (1849); W. Zopf (1898–1906); O. Hesse (1900, 1903, 1915); Y. Asahina și colab. (1925–1948) etc.
cristale (alcool sau acetonă) 190,5 °C (desc.)	*Cetraria hiascens*	Y. Asahina și T. Kusaka (1948)

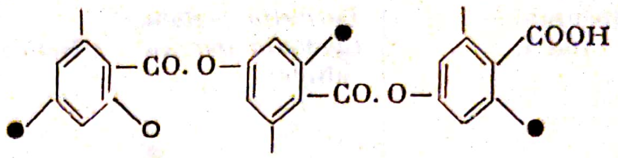
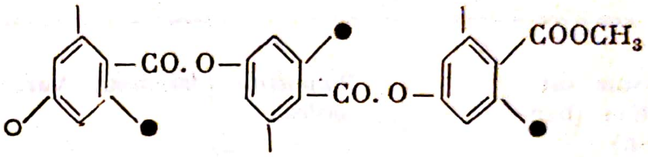
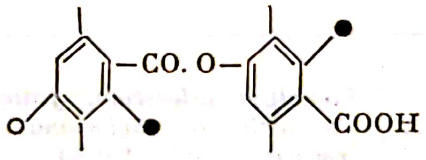
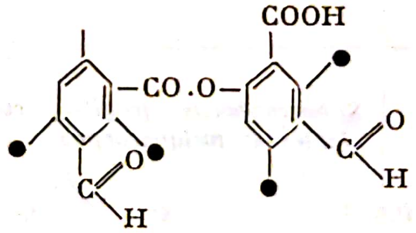
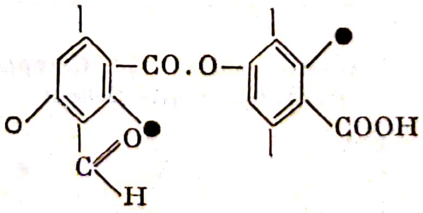
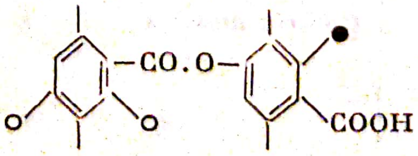
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid umbilicaric	
Tenuiorină	
Grupa acidului metil-orselic şi derivaţi Acid barbatinic (Acid rizonic, Acid coccelic)	
Acid barbatolic	
Acid beomicesic	
Acid difractaic (Acid dirizoninic)	

Tabela 20 (continuare)

Forma cristalelor și p.t.	Găsit în	Autori
foițe (alcool) 185–189 °C	*Gyrophora polyphylla, hyperborea, deusta* și *polyrrhiza*	W. Zopf (1898, 1905); O. Hesse (1901); Y. Asahina și colab. (1930, 1937)
foițe (benzen) 178–180 °C	*Lobaria pulmonaria* var. *tenuior*	Y. Asahina și M. Yanagita (1933)
ace sau prisme (alcool sau benzen) 186–187 °C	diferite soiuri de *Usnea*, *Cladonia* și alți licheni (pînă la 6 %)	J. Stenhouse și Ch. E. Groves (1880); O. Hesse (1895, 1898, 1906/07); W. Zopf (1897–1908); F. Fuzikawa și colab. (1934, 1936/37); S. Shibata (1951)
ace (acid acetic sau dioxan) 205–207 °C (desc.)	*Usnea barbata* (0,03 %); *Alectoria implexa* (3 %)	Cl. Schöpf și colab. (1931); E. E. Suominen (1940)
foițe sau prisme (acetonă dil.) 222–223 °C (desc.)	*Baeomyces roseus*; *Thamnolia subvermicularis*	G. Koller și W. Maass (1935); Y. Asahina și colab. (1936/37)
ace (benzen) 189–190 °C (desc.)	*Usnea longissima* și *diffracta* (3,6 %); *Alectoria ochroleuca*	O. Hesse (1906); Y. Asahina și colab. (1932/33)

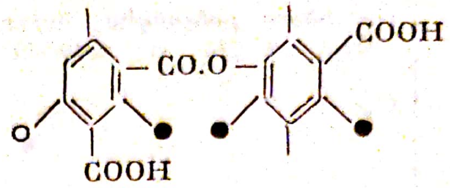
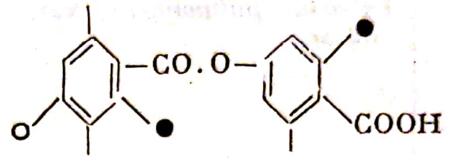
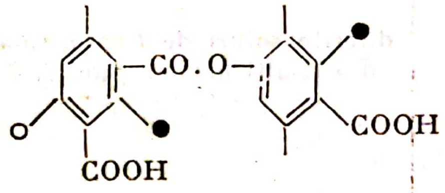
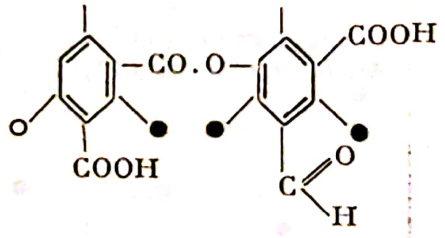
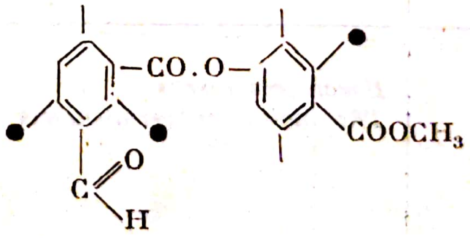
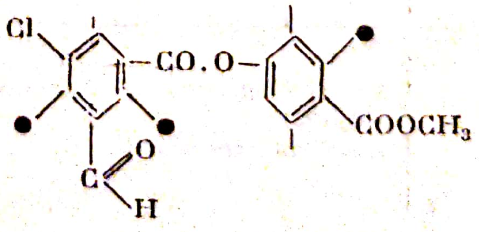
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid hipotamnolic	
Acid obtusatic (Acid ramalic)	
Acid squamatic (Acid izosquamatic)	
Acid tamnolic (Acid ocelatic, Acid hirtelic)	
Atranorină	
Cloratranorină	

Tabela 20 (continuare)

Forma cristalelor și p.t.	Găsit în	Autori
ace (acetonă) prisme (acid acetic) 217–218 °C (desc.)	*Cladonia uncialis* var. *obtusata* (0,1 %)	Y. Asahina și colab. (1941)
ace (acetonă) 203 °C	*Ramalina pollinaria, obtusata, dilacerata* și *calicaris*	O. Hesse (1897/98); W. Zopf (1907); M. Nakao (1925); Y. Asahina și F. Fuzikawa (1932); G. Koller și G. Pfeiffer (1933)
prisme (acid acetic) 219 °C (desc.) (acetonă) 228 °C (desc.)	*Cladonia squamosa, glauca, destricta, crispata, boryi*; *Sphaerophorus globosus*: *Thamnolia vermicularis* var. *taurica*	O. Hesse (1900, 1904); W. Zopf (1902, 1907); Y. Asahina și colab. (1933–1938); S. Shibata (1951)
prisme (acetonă) 223 °C (desc.)	*Thamnolia vermicularis*, diferite soiuri de *Cladonia*, *Usnea*, și *Pertusaria* (pînă la 2 %)	W. Zopf (1893, 1903–1908); O. Hesse (1901, 1911); Y. Asahina și colab. (1929, 1936–1939); C. A. Wachtmeister (1954)
prisme (benzen sau acetonă) 194–196 °C	diferite soiuri de *Lecanora*, *Parmelia*, *Anzia* și mulți alți licheni (pînă la 2,7 %)	E. Paterno (1877, 1880); O. Hesse (1895, 1897); W. Zopf (1895); A. St. Pfau (1926); Y. Asahina și colab. (1929, 1935, 1940); K. Aghoramurthy și colab. (1955); O. Fernandez și A. Pizzarroso (1958)
ace (acetonă) prisme (dioxan) 208 °C	*Evernia prunastri*, *Pseudoevernia furfuracea*, *Lecanora* diferite soiuri și alți licheni	F. H. Curd și colab. (1933); G. Koller și K. Pöpl (1934); Y. Asahina și colab. (1935, 1940); T. J. Nolan și colab. (1943)

DEPSIDONE

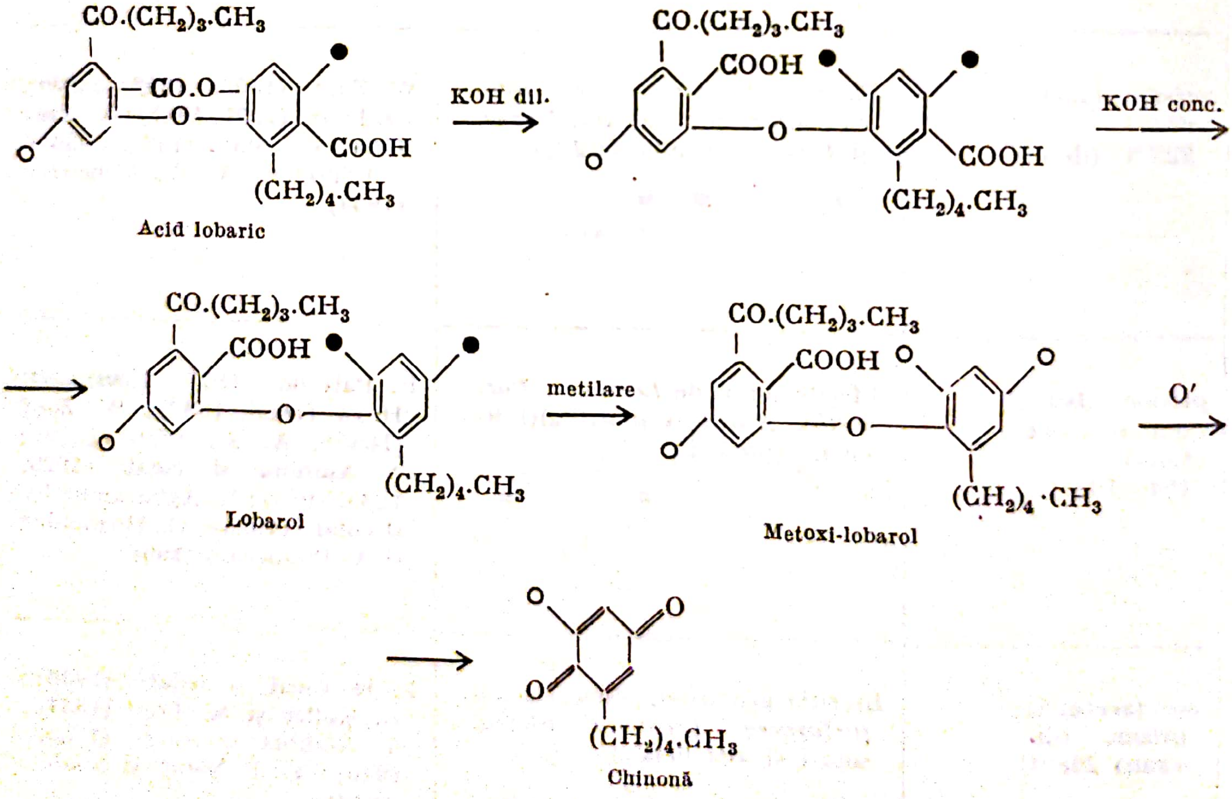
Prima depsidonă a cărei structură a putut fi lămurită este acidul salazinic, izolat din licheni (Y. Asahina și J. Asano, 1933). Mai tîrziu au fost găsite cîteva depsidone și în diferite *Aspergillus*.

Ca și la depside se disting două grupe de depsidone, grupa acidului orselic și grupa acidului metil-orselic.

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Proprietățile fizice și comportările chimice ale depsidonelor sînt asemănătoare cu cele ale depsidelor. Ca și acestea, depsidonele sînt substanțe frumos cristalizate.

Prin hidroliză menajată se hidrolizează legătura depsidică, depsidona trecînd într-un eter difenilic. Tratat cu hidroxizi alcalini concentrați eterul suferă de obicei o decarboxilare parțială. Supus metilării și apoi oxidării produsul parțial decarboxilat suferă o scindare a legăturii eterice cu transformarea de obicei a unuia din cele două nuclee fenolice, mai ușor oxidabil, într-o chinonă. Spre exemplu în cazul depsidonei numită acid lobaric, au loc următoarele transformări



Structura multor depsidone naturale a putut fi confirmată prin sinteză.

DEPSIDONE DIN LICHENI ȘI ASPERGILLUS

Principalele depsidone cu structură cunoscută izolate din licheni și din *Aspergillus* sînt date în tabela 21. De remarcat este existența unor depsidone cu 1—4 atomi de clor în moleculă.

PRINCIPII DE IDENTIFICARE, IZOLARE ȘI DOZARE

Prezența depsidelor și depsidonelor în țesuturi vegetale poate fi recunoscută prin reacții de culoare pe care le dau cu unii reactivi (A. St. Pfau, 1924, 1926), care nu sînt însă în toate cazurile specifice. Cu o suspensie apoasă de clorură de var unele depside și depsidone dau colorație galbenă pînă la roșie, cu o soluție de clorură ferică, majoritatea dintre ele dau colorație roșie, violetă sau albastră. Se mai obțin colorații și cu apă de barită și cu acid sulfuric sau azotic.

Din materialul vegetal uscat depsidele și depsidonele se extrag prin tratare la cald cu solvenți organici, ca eter, acetonă, benzen sau cloroform. În majoritatea cazurilor depsidele și depsidonele cristalizează la răcirea extractului, putînd fi apoi purificate prin recristalizare. Cîteodată este necesară distilarea solventului și separarea din reziduu a altor substanțe prin tratare cu eter de petrol în care depsidele și depsidonele sînt în general greu solubile. În cazul cînd recristalizarea depsidelor și depsidonelor brute nu duce la rezultat satisfăcător, ele se solvă într-o soluție apoasă de K_2CO_3 și se reprecipită cu HCl, după care se procedează la recristalizare.

Determinarea cantitativă se face de obicei prin cîntărirea produsului cristalin obținut prin extragere.

IMPORTANȚĂ FIZIOLOGICĂ

Cu privire la rolul fiziologic vegetal al depsidelor și depsidonelor s-au emis diferite ipoteze, toate neconfirmate, astfel încît acest rol rămîne încă necunoscut.

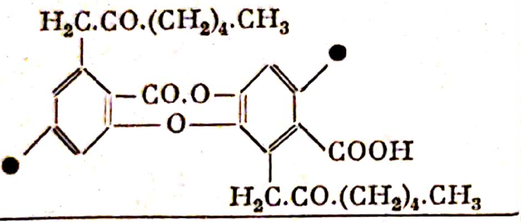
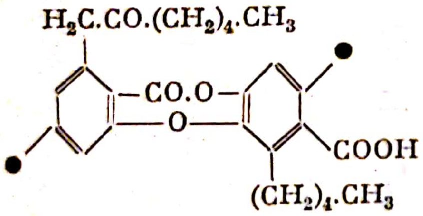
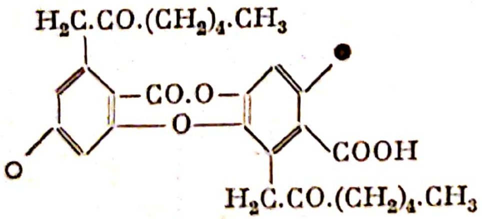
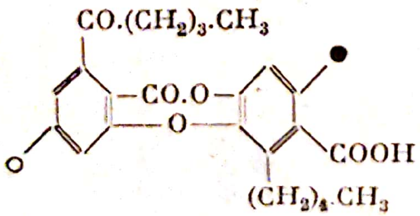
Pentru animalele cu sînge cald și rece multe depside și depsidone sînt toxice.

UTILIZĂRI PRACTICE

Unele depside și depsidone sînt farmacologic active. Acidul cetraric a fost recomandat ca substanță laxativă.

Tabela 21

Depsidone din licheni şi *Aspergillus* (în ordine alfabetică)

Denumirea substanţei	Formula de structură	Forma cristalelor şi p.t.	Găsit în	Autori
Grupa acidului orselic Acid alectoronic		foiţe (metanol) 193°C	*Alectoria japonica* şi *sarmentoza* (2—6%); *Cetraria pseudocomplicata, Nephromopsis cilialis*	Y. Asahina şi colab. (1933/34); M. Asano şi T. Azumi(1939)
Acid fizodic (Dizodalină)		ace (alcool) 205 °C	*Parmelia* dif. soiuri, *Pseudevernia ericetorum*	O. Hesse (1897); W. Zopf (1898, 1903); Y. Asahina şi H. Nogami (1934); J. Zellner (1935); F. Fuzikawa şi K. Ishiguro (1937)
Acid lecanorolic (Lecanoral, Acid α-colatolic)		foiţe (alcool) 90—95° C	*Lecanora* dif. soiuri (pînă la 1,5%), *Cetraria collata, Parmelia nilgherrensis*	E. Paternò şi F. Crosa (1894); W. Zopf (1897); Y. Asahina şi colab. (1933/34); S. Rangaswami şi V. S. Rao (1956)
Acid lobaric (Acid stereocaulic)		ace (alcool) 192—193 °C (desc.)	*Parmelia saxatilis, Stereocaulon* dif. soiuri, *Usnea* dif. soiuri şi alţi licheni	W. Knop (1872); O. Hesse (1877, 1900, 1903); W. Zopf (1895—1904); Y. Asahina şi colab. (1933—1936)

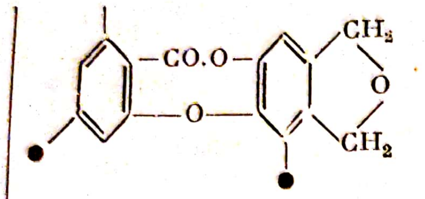
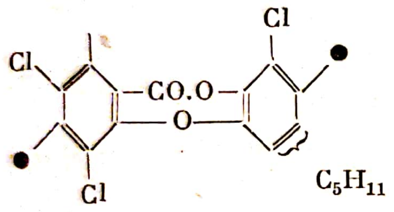
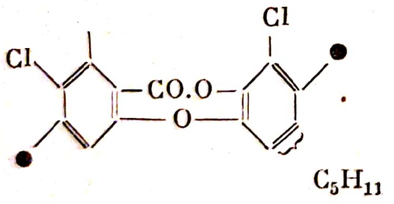
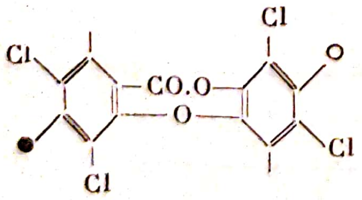
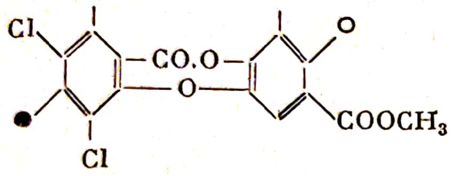
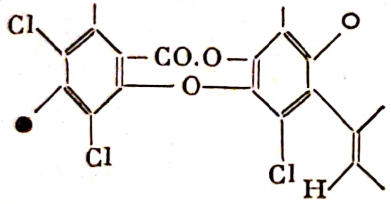
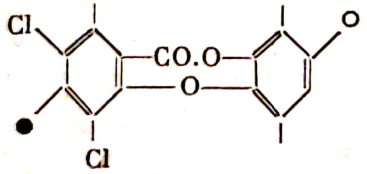
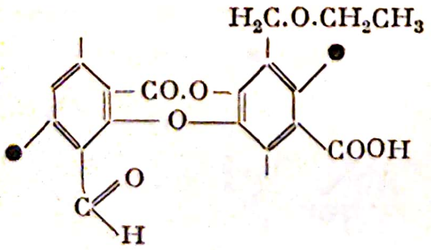
Acid variolaric (Acid. ochrolechiaic)		cristale (alcool, acetonă) 296 °C (desc.)	*Pertusaria lactea* (0,5 %), *Ochrolechia pallescens* var. *parella* (*Lecanora parella*)	W. Zopf (1902, 1904); O. Hesse (1902); D.Murphy și colab. (1943)
Cestină		plăci sau prisme (alcool) 185—186 °C	*Aspergillus ustus* și *nidulans*	G. H. Hogeboom și L. C. Craig (1946); W. E. Doering și colab. (1946); F. M. Dean și colab. (1954)
Descloro-nornidulină		ace (metanol) 212—214 °C	*Aspergillus ustus* și *nidulans*	G. H. Hogeboom și L. C. Craig (1946); F. M. Dean și colab. (1956)
Diploicină (catolechină)		ace (alcool) 232 °C	*Diploicia canescens* (0,75 %)	W. Zopf (1904); J. T. Nolan și colab. (1935, 1949); P. A. Spillane și colab. (1937); C. J. Brown și colab. (1960)

Tabela 21 (*continuare*)

Denumirea substanţei	Formula de structură	Forma cristalelor şi p.t.	Găsit în	Autori
Gangaleoidină		ace (alcool + acetonă) 214—215 °C	*Lecanora gangaleoides*	T. J. Nolan şi colab. (1933, 1943/44)
Nidulină		cristale rombice (alcool) 180 °C	*Aspergillus nidulans*	F. M. Dean şi colab. (1953/54); W. F. Beach şi colab. (1961); B. W. Bycroft şi J. C. Roberts (1963).
Vicanicină		p.t. 248—250 °C	*Teloschistes flavicans*	T. R. Seshadri şi S. S. Subramanian (1959); S. Neelakantan şi colab. (1962)
Grupa acidului metil-orselic şi derivaţi Acid cetraric (Cetrarină)		ace 200 °C (desc.)	*Cetraria islandica* şi alte soiuri, *Lecidea aglaeotera*	G. Schnedermann (1845); W. Zopf (1897, 1904); O. Hesse (1900); Y. Asahina şi J. Asano (1933)

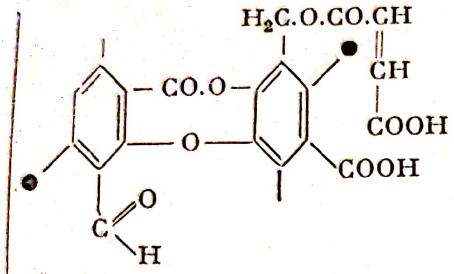
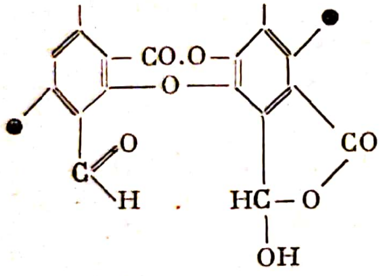
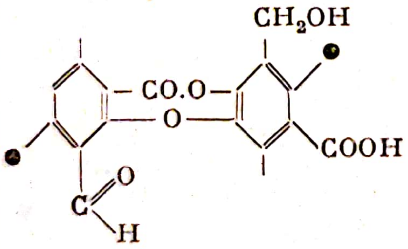
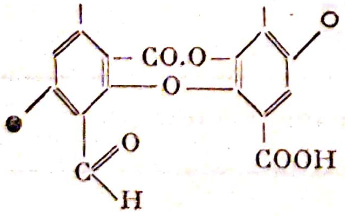
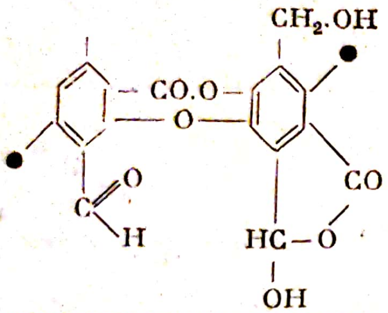
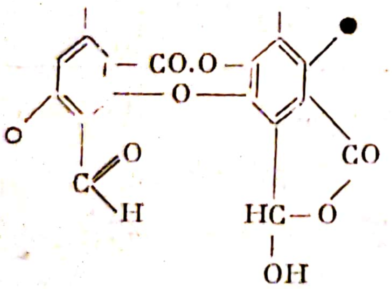
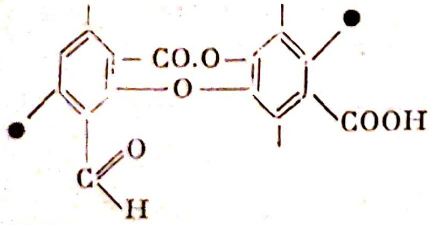
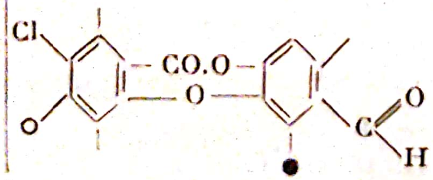
Acid fumarprotocetraric		ace (acetonă) 250—260 °C (carbonizare)	Diferite soiuri de *Cetraria* şi *Cladonia*	O. Hesse (1898, 1904, 1911; 1915); W. Zopf (1906/07); Y. Asahina şi colab. (1933/34, 1937); A. W. Evans (1944)
Acid norstictinic		ace (acetonă) 285 °C (desc.)	*Lobaria pulmonaria*, *Usnea japonica*, *Parmelia acetabulum* şi alţi licheni	Y. Asahina şi colab. (1934—1936); H. Schindler (1936); T. R. Seshadri şi S. S. Subramanian (1950); S. Rangaswami şi V. S. Rao (1955)
Acid protocetraric (Acid capraric, Acid ramalinic, Acid fizodalic)		ace (acetonă) 245—250 °C (carbonizare)	diferite soiuri de *Parmelia*, *Cetraria*, *Usnea*	O. Hesse (1897—1915); W. şi A. Zopf (1898, 1902/3); Y. Asahina şi colab. (1926, 1933/34)
Acid psoromic (Acid parelic, Acid squamaric, Acid sulcatic)		ace (alcool) 263—265 °C (desc.)	*Lecanora parella*, *Psoroma crassum*, *Lecanora*, *Cladonia* diferite soiuri şi alţi licheni	E. Schunck (1845); G. Spica (1883); W. Zopf (1895—1897, 1901, 1905/06); Y. Asahina şi colab. (1929, 1933, 1939); A. W. Evans (1944)

Tabela 21 (*continuare*)

Denumirea substanței	Formula de structură	Forma cristalelor și p.t.	Găsit în	Autori
Acid salazinic		ace sau foițe (acid acetic, acetonă)	diferite soiuri de *Stereocaulon*, *Parmelia*, *Ramalina*, *Usnea* și alți licheni	W. Zopf (1897—1907); O. Hesse (1902, 1911, 1916); Y. Asahina și colab. (1933/34); T. J. Nolan și colab. (1943); L. G. Shah (1954); S. Rangaswami și V. S. Rao (1955/56)
Acid stictinic		ace (acetonă) 270—272 °C (desc.)	*Sticta pulmonaria* (*Lobaria pulmonaria*) *Lobaria*, *Parmelia*, *Usnea* diferite soiuri	G. Schnedermann și W. Knop (1846); O. Hesse (1904); Y. Asahina și colab. (1933, 1936); T. R. Seshadri și S. S. Subramanian (1950); S. Rangaswami și V. S. Rao (1956)
Acid virensic		245—246 °C	*Alectoria virens*	A. Aghoramurthy și colab. (1961)
Panarină		217 °C	*Pannaria lanuginosa* și alte soiuri	O. Hesse (1901, 1903); Y. Asahina și I. Yosioka (1936, 1940, 1941)

Capitolul XVI

CHINONE VEGETALE

Numeroase substanţe cu structură chinonică au fost izolate atît din plante superioare cît şi din plante inferioare. Ele se găsesc adeseori în ţesut sub formă redusă, iar prin prelucrarea materialului vegetal în scopul izolării are loc oxidarea la forma chinonică.

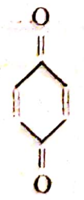
Chinonele sînt substanţe colorate în galben, portocaliu sau roşu, constituind unii din principalii pigmenţi vegetali. Datorită proprietăţii colorante pe care o manifestă unele chinone naturale, ele au fost folosite încă din antichitate la vopsitul ţesăturilor şi în cosmetică.

Majoritatea chinonelor vegetale sînt hidroxi-chinone şi se găsesc uneori în ţesuturi sau în mediul de cultură al microorganismelor sub formă de glicozizi (v. p. 793).

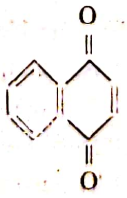
După scheletul lor, chinonele vegetale se grupează în:

benzochinone
naftochinone
antrachinone
fenantrachinone
tetracenchinone
chinone policiclice superioare

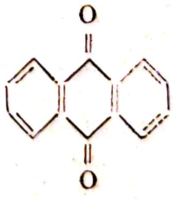
Substanţele de bază de la care derivă principalele chinone vegetale au următoarele structuri



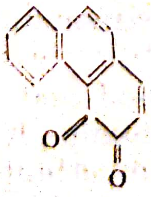
p-Benzochinonă



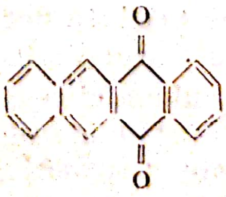
α-Naftochinonă



Antrachinonă



3,4-Fenantrachinonă

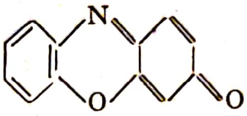


Tetracenchinonă

Chinonele vegetale sînt în majoritatea cazurilor p-chinone. Fac excepție fenantrachinonele la care toți reprezentanții cunoscuți au structură o-chinonică.

Structură chinonică apare și în unii produși naturali care aparțin datorită scheletului lor caracteristic altor clase de substanțe, cum sînt cîteva diterpenoid-chinone (v. p. 1632 ș.u.) și chinon-flavone (v. p. 885).

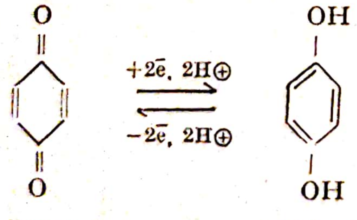
Tot în acest capitol vor fi însă cuprinși și produșii naturali cu structură fenoxazonică. Substanța de bază este în acest caz fenoxazona, care are următoarea structură



Fenoxazonă

Substanțele cu structură p-benzochinonică sînt colorate în nuanțe de galben, iar cele cu structură o-chinonică în nuanțe de roșu. Curbele de absorbție în vizibil și în ultraviolet permit caracterizarea chinonelor (F. Larèze și M. Epailly, 1952 ; W. Schmid, 1951/52).

Proprietatea chimică principală a chinonelor este trecerea prin captare de $2\bar{e}$ și $2H^{\oplus}$ în hidrochinonele corespunzătoare. Această reacție este reversibilă și este prezentată mai jos în cazul p-benzochinonei. Puterea de oxidare a chinonelor este diferită și se poate exprima prin potențialul redox. Acesta scade de la p-benzochinonă la naftochinone și este și mai scăzut la antrachinonă. Mai jos sînt date potențialele redox ale sistemelor chinonă-hidrochinonă (în soluție alcoolică și 25 °C) exprimate în volți.



p-Benzochinonă

Hidrochinonă

Potențialul redox al sistemelor chinonă-hidrochinonă

Felul chinonei	Potențialul redox (E_0)
p-Benzochinonă	+0,712
α-Naftochinonă	+0,484
β-Naftochinonă	+0,580
9,10-Antrachinonă	+0,156

Această proprietate decurge din tendința sistemului cu două duble legături în ciclul format din șase atomi de a trece în stare aromatică.

Pigmenți chinonici apar și în regnul animal mai ales în animale marine și insecte. Trebuie remarcat faptul că vitamina K (vol. I, p. 684) și ubichinona (vol. I, p. 687), substanțe cu rol important în metabolism, sînt din punct de vedere al structurii chimice p-benzochinone.

BENZOCHINONE

Pigmenţi cu structură benzochinonică s-au găsit mai ales în ciuperci şi mai puţin în plante superioare. Toate benzochinonele naturale izolate pînă acum derivă de la p-benzochinonă. Nu poate fi însă exclusă posibilitatea existenţei unor o-benzochinone ca produşi intermediari în oxidarea şi transformarea o-difenolilor, substanţe care se găsesc frecvent în plante, şi care au un rol important în metabolism.

Proprietăţile fizice şi chimice ale benzochinonelor sînt cele cunoscute din chimia organică şi se datoresc fie grupărilor carbonilice fie tendinţei nucleului de a trece în stare aromatică.

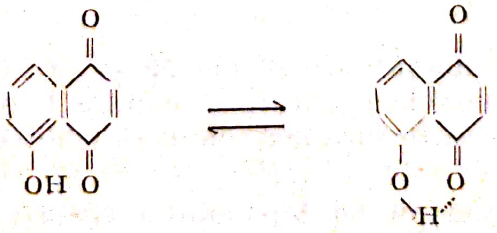
p-Benzochinona nu s-a găsit încă în plante, deşi hidrochinona are o răspîndire destul de largă atît liberă (v. p. 1219, 1348) cît şi sub forma glicozidului arbutina (v. p. 791). Diferitele p-benzochinone conţin grupări metil, hidroxil şi metoxil. Unii reprezentanţi mai conţin grefat pe nucleul p-benzochinonic catene alchilice sau arilice precum şi heterocicli cu oxigen.

În tabela 22 sînt date diferitele benzochinone izolate din plante superioare şi inferioare, de asemenea sînt înscrişi reprezentanţii dibenzochinonici.

NAFTOCHINONE

Spre deosebire de benzochinone, majoritatea naftochinonelor s-au izolat din plante superioare şi numai cîteva au fost găsite în microorganisme. Nici un compus naftochinonic nu a fost separat sub formă de glicozid, dar s-au putut izola unii glicozizi ai căror agliconi, în urma hidrolizei şi a contactului cu aerul, s-au transformat în naftochinone. Astfel este cazul juglonei şi fusarubinei şi desigur mai există şi alte multe cazuri analoge, care nu au fost încă puse în evidenţă.

Juglona a fost obţinută din nucile verzi şi este unul din compuşii chinonici, cunoscut încă de mult, utilizat la vopsirea lînii. Structura juglonei a fost mult timp discutată şi în cele din urmă s-a stabilit prezenţa unei grupări hidroxilice peri, adică la C_5. Gruparea hidroxilică din poziţia peri se găseşte legată de gruparea carbonilică prin legătură de hidrogen

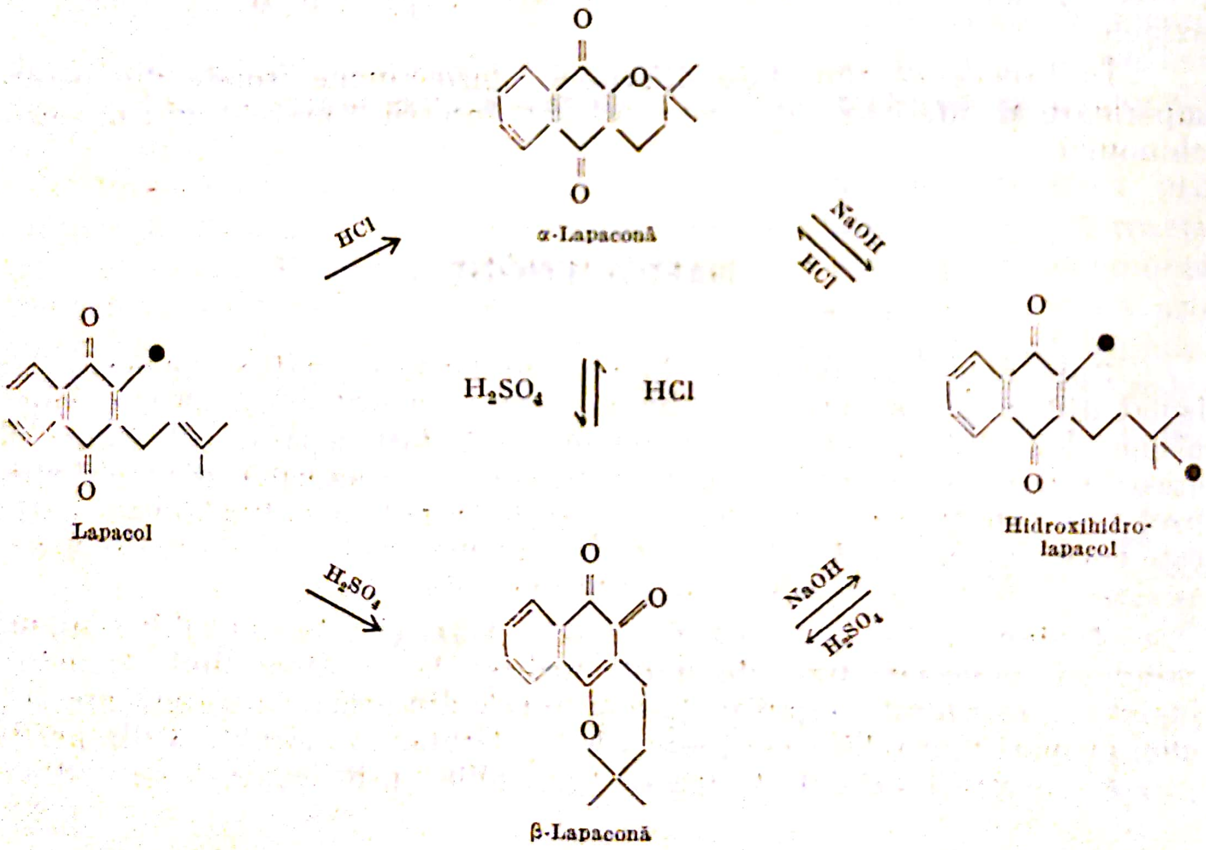


Juglonă

Se cunosc şi alte perihidroxi-naftochinone, care se pot recunoaşte prin formarea unui complex cupric solubil în cloroform şi prin coloraţia roşie obţinută la tratarea chinonei cu anhidridă boroacetică.

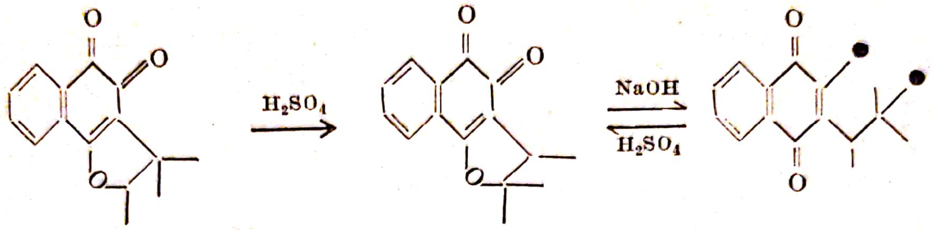
O altă chinonă, folosită mult în Orientul şi Egiptul antic la vopsirea ţesăturilor şi mai ales în cosmetică la vopsirea părului şi pielii, este **lavsona** sau **hena** (tabela 22).

Există naftochinone care conţin pe lîngă grupările metil, hidroxil şi metoxil şi unele catene alchilice nesaturate de tip $C{=}CRR'$ sau $-C-C{=}CRR'$ fixate la C_3. Aceste naftochinone au proprietatea de a se izomeriza cu uşurinţă în mediu acid. De exemplu, **lapacolul** se transformă prin tratare cu H_2SO_4 în β-lapaconă, iar prin tratare cu HCl în α-lapaconă. Prin alcalinizare, α- şi β-lapacona se transformă în hidroxihidrolapacol. Reacţiile care au loc sînt prezentate în schema următoare (S. C. Hooker 1892, 1936; L. H. Fieser, 1926/27; R. G. Cooke, 1950)

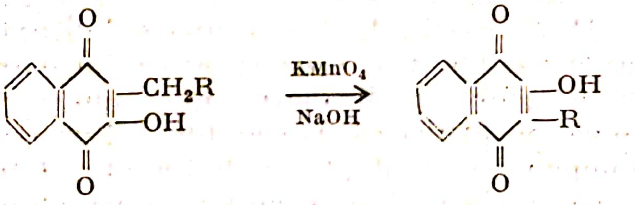


Transformări asemănătoare se petrec şi cu alte naftochinone naturale. Printre naftochinonele naturale se cunosc şi reprezentanţi cu structură naftopironică şi naftofuranică cum sînt de exemplu **eleuterina** şi **duniona.**

Duniona este izomeră cu lapacolul respectiv cu α- şi, β-lapacona. Prin tratarea dunionei cu H_2SO_4 se obţine β-izoduniona şi prin tratare în continuare, cu NaOH are loc deschiderea ciclului furanic, conform reacției (J. R. Price și R. Robinson, 1939)



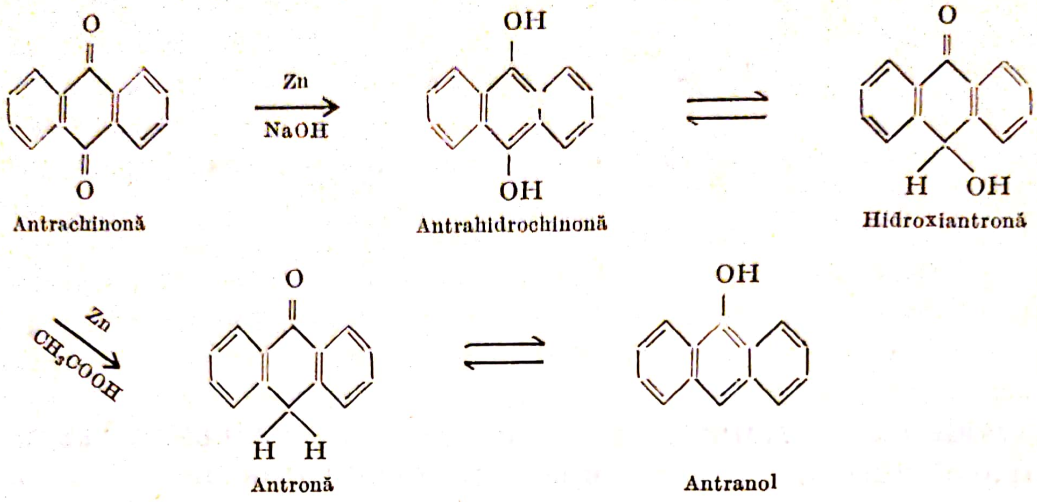
Oxidarea cu $KMnO_4$ în mediu alcalin a alchil-naftochinonelor de tip lapacol duce la formarea unei alte alchil-naftochinone, cu un atom de carbon mai puțin și cu catena deplasată, prin schimbarea locului cu gruparea hidroxilică învecinată, conform reacției (S. C. Hooker, 1936 și L. A. Shchukina, 1949, 1951)



ANTRACHINONE

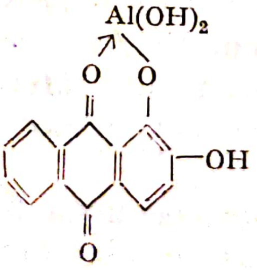
Dintre chinonele vegetale, antrachinonele formează grupa cu ce mai mare număr de reprezentanți. Aproximativ jumătate s-au izolat din plante superioare, îndeosebi din *Rubiaceae*, *Rhamnaceae*, *Palygonaceae* și alte familii, iar restul din plante inferioare, îndeosebi din ciuperci. Mai mulți compuși antrachinonici au fost găsiți sub formă de glicozizi (v. p. 811).

În cazul antrachinonelor, pe lîngă forma redusă difenolică, adică antrahidrochinonică, se cunosc și alte forme reduse. Potențialul redox al antrachinonei este scăzut, iar reducerea la antrahidrochinonă are loc numai sub acțiunea unor reducători energici. De exemplu, prin reducere cu Zn în mediu de NaOH rezultă sarea de sodiu a antrahidrochinonei, din care prin acidulare se obține antrahidrochinonă. Aceasta din urmă, în anumite condiții, se tautomerizează în oxantronă (hidroxiantronă). Dacă reducerea se efectuează cu Zn și CH_3COOH sau Fe și H_2SO_4 rezultă antrona. Prin tautomerizare, antrona trece în antranol. Aceste reduceri ale antrachinonei sînt reprezentate în următoarea schemă



Reducerea antrachinonei cu Zn și amoniac merge pînă la antracen, hidrocarbura de bază.

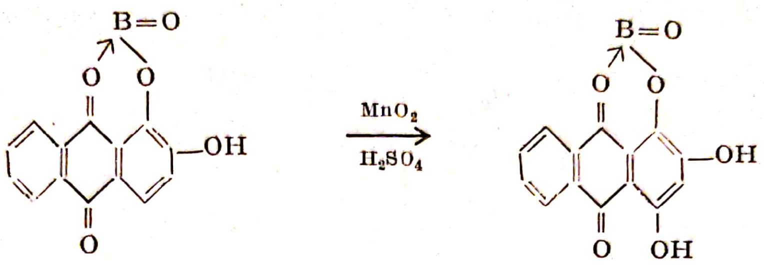
În molecula antrachinonei fiecare nucleu benzenic este conjugat cu grupările carbonilice, fără să se stabilească o conjugare de-a lungul întregii molecule. Dacă există însă o grupare hidroxilică în α, aceasta polarizează gruparea carbonilică, ceea ce are ca urmare conjugarea parțială a nucleelor benzenice și formarea unei punți de hidrogen între gruparea hidroxilică și gruparea carbonilică. Spectrul de absorbție a α-hidroxiantrachinonelor este deplasat batocrom. Gruparea hidroxilică din poziția β nu are același efect. Compușii antrachinonici α-hidroxilați constituie coloranți care se fixează pe fibra textilă mordansată. Reprezentanți naturali de acest tip sînt **alizarina, purpurina, chinizarina** și alții. Mordantul cel mai mult utilizat este $Al(OH)_3$; se formează așa-numitul lac de aluminiu, care în cazul alizarinei are culoare roșie. Structura lacului de aluminiu al alizarinei, cunoscut sub denumirea de roșu turcesc, se reprezintă astfel



Roșu turcesc

Tehnica vopsirii cu alizarină, deși destul de complicată, a fost cunoscută de egiptenii antici. În secolul trecut producția de alizarină naturală era foarte dezvoltată. În urma obținerii pe cale sintetică a alizarinei și a altor coloranți antrachinonici, extragerea alizarinei naturale din roibă a fost abandonată.

α-Hidroxi-antrachinonele formează cu acidul metaboric esteri borici, foarte rezistenţi. Reacţia are importanţă tehnică deoarece sub această formă chinonele pot fi uşor oxidate, nitrate şi sulfonate. Mai jos este arătată oxidarea alizarinei la purpurină

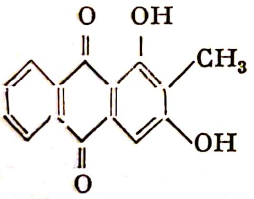


Alizarină
(ester boric)

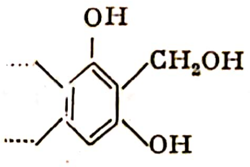
Purpurină
(ester boric)

În tabela 22 sînt înscrise diferitele antrachinone vegetale. În cîteva cazuri, de exemplu la crisaronă, emodină şi fisciona, sînt înscrise şi formele reduse sub care au putut fi izolate.

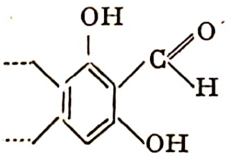
Deşi compuşii antrachinonici sînt numeric mai bine reprezentaţi decît cei benzochinonici şi naftochinonici, din punctul de vedere al structurii chimice ei prezintă variaţii mai mici. Conţin numai grupări hidroxilice şi metoxilice avînd uneori în β o catenă alchilică, care apare în diferite trepte de oxidare. Mai jos este prezentată o astfel de serie



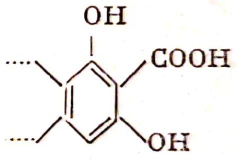
Rubiadină



Lucidină



Damnacantal



Munjistină

DIANTRACHINONE

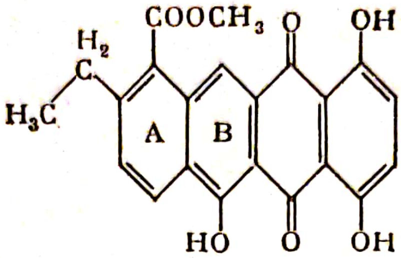
Cu excepţia **senidinei,** diantrachinone au fost izolate din miceliile unor ciuperci, mai ales din *Penicillium islandicum.* Diantrachinonele conţin o punte C—C între două unităţi antrachinonice. În cazul senidinei, care este o diantronă, puntea se găseşte între inelele chinonice, iar în cazul celorlalte diantrachinone vegetale puntea se găseşte între două inele benzenice (tabela 22).

FENANTRACHINONE

Au fost izolate numai cîteva fenantrachinone, caracterizate după cum s-a mai arătat, printr-o structură o-chinonică. Aceste chinone naturale mai conţin în unele cazuri condensat un ciclu furanic, avînd astfel structura şi proprietăţile chimice asemănătoare cu ale dunionei (furano-o-naftochinonă).

TETRACENCHINONE

În ultimii ani s-au izolat din *Streptomyces purpurascens* noi pigmenţi chinonici, denumiţi **piromicinone,** a căror structură este de tip tetracenchinonic. **η-Piromicinona** are următoarea structură probabilă



η-Piromicinona

În solvenţi organici piromicinonele prezintă fluorescenţă verde (H. Brockmann şi colab., 1957, 1960).

Alte piromicinone au ciclul A hidrogenat şi se deosebesc unele de altele prin numărul şi poziţia grupărilor hidroxilice.

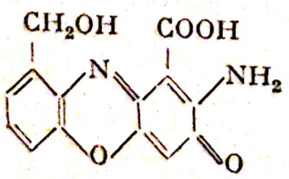
Tot din *Streptomyces purpurascens* au fost izolaţi şi alţi pigmenţi chinonici, cum sînt **rodomicinonele** şi glicozizii lor, **rodomicinele** (v. p. 815). **ε-Izorodomicinona** aparţine tetracenchinonelor, iar **β-rodomicinona** antrachinonelor.

CHINONE POLICICLICE SUPERIOARE

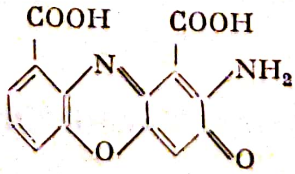
Printre numeroasele chinone vegetale există cîţiva reprezentanţi cu structură policiclică de tip peri avînd scheletul format din 5, 6 şi 8 nuclee condensate (tabela 22).

FENOXAZONE

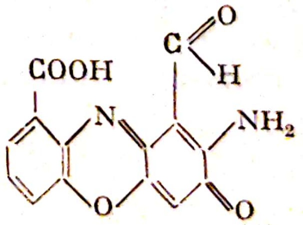
Din *Polystictus cinnabarinus* şi din *Trametes cinnabarina* au fost izolaţi şi caracterizaţi următorii compuşi cu structură fenoxazonică



Cinabarină



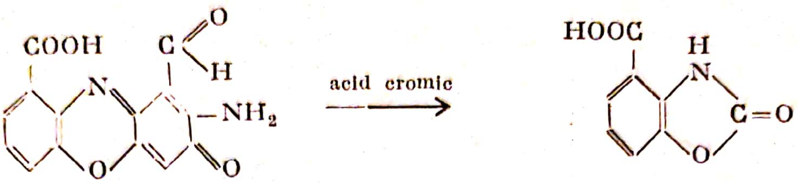
Acid cinabarinic



Tramesanguină

Cinabarina (p.t. 183–185 °C) este identică cu **polistictina** (J. Gripenberg, 1951; R. Lemberg, 1952; J. Gripenberg şi colab., 1957, 1963; G. W. K. Cavill şi colab., 1961).

Tramesanguina (desc. peste 250 °C) se transformă prin degradare oxidativă cu acid cromic în acid benzoxazolon-4-carboxilic, conform următoarei reacții



Tramesanguină

Acid benzoxazolon-4-carboxilic

ROL FIZIOLOGIC

În plantele în care oxidarea aerobă se face cu participarea polifenoloxidazelor, trebuie să se formeze chinonele corespunzătoare, dar acestea nu au putut fi puse încă în evidență. Răspîndirea vitaminei K (v. p. 684) în toate țesuturile verzi sugerează ideea unui rol fiziologic important al chinonelor. Multe chinone manifestă acțiune antibiotică. Pentru organismul animal unele chinone sînt toxice și iritante (v. p. 813). **Hesperidina** și alte chinone au acțiune fotosensibilizatoare. **Vilangina**, substanță cu structură dibenzochinonică, are acțiune antihelmintică.

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Pentru chinone nu se găsesc date în literatură metode de izolare general aplicabile. În scopul extragerii se alege un solvent organic cît mai selectiv pentru cazul dat, din care apoi chinonele se depun prin cristalizare. Pentru purificarea chinonelor de substanțele însoțitoare se recurge la extragerea chinonelor cu soluții apoase alcaline din soluția obținută cu un solvent nemiscibil cu apa. Separarea chinonelor de substanțele însoțitoare se poate realiza și cromatografic, impuritățile fiind reținute pe o coloană de Al_2O_3, iar chinonele pe cărbune.

Identificarea chinonelor necesită izolarea lor, urmată de efectuarea unor reacții de reducere fie cu acid iodhidric și acid sulfuric, fie cu hidrogen în stare născîndă. Intermediar se obține chinhidrona intens colorată. Se cunosc și alte reacții de culoare, ca de exemplu reacția Bornträger, cu alcalii sau cu amoniac.

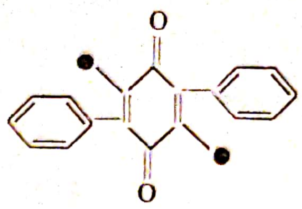
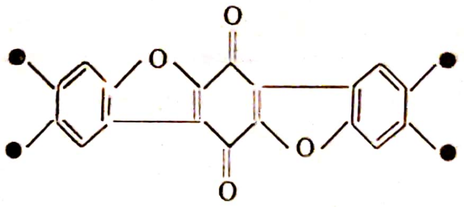
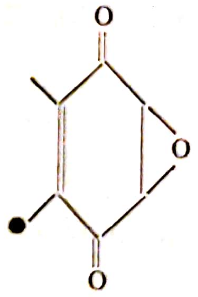
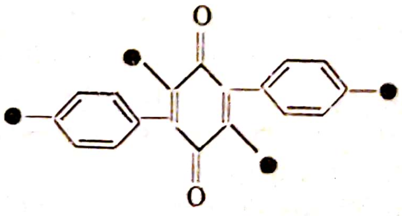
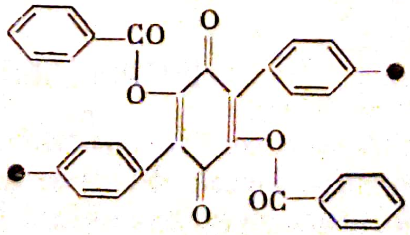
Metodele de dozare se bazează pe reacțiile de culoare date mai înainte (F. Larèze și M. Epailly, 1952) sau pe reacții de oxido-reducere (N. R. Trenner și F. A. Bacher, 1941).

ÎNTREBUINȚĂRI PRACTICE

Datorită acțiunii lor antibiotice și toxice, unele chinone vegetale sînt folosite sub formă de droguri la tratarea unor boli, mai ales în Orient. Coloranții vegetali chinonici, mult folosiți în trecut, sînt astăzi înlocuiți cu coloranți chinonici sintetici.

Tabela

Chinone din plante superioare

Denumirea	Formula
Benzochinone Acid poliporic	
Acid teleforic	 după J. Gripenberg (1960)
Acid tereic	
Atromentină	
Aurantiacină	

22

şi inferioare (în ordine alfabetică)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
foiţe lucioase brun-violete din acetonă p.t. 305 °C	*Polyporus rutilans* şi *nidulus*, *Stricta orygmaea*	C. Stahlschmidt (1877); F. Kögl (1926); R. L. Frank şi colab. (1950); W. Zopf (1901)
prisme negre violete din piridină tetraacetatul p.t. 330–335 °C	*Thelephora*, *Hydnum ferrugineum*, *Polystictus versicolor* şi *Cantharellus multiplex*, *Lobaria retigera*	W. Zopf (1889); F. Kögl şi colab. (1930); J. Zellner (1915); M. Sawada (1953); Y. Asahina şi S. Shibata (1939)
p.t. 127–127,5°C $[\alpha]_D^{22}$ +74,3°	*Aspergillus terreus*	J. C. Sheeham şi colab. (1958)
foiţe brune cu luciu metalic din acid acetic	*Agaricus atrotomentosus*	W. Thörner (1878/79): F. Kögl şi colab. (1924, 1928)
ace roşii din dioxan p.t. 285–295 °C	*Hydnum aurantiacum*	J. Gripenberg (1956)

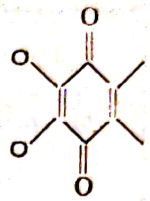
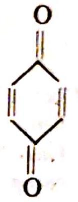
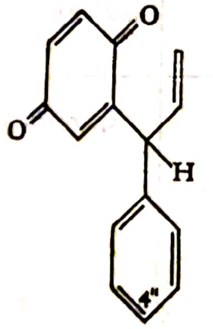
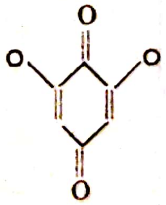
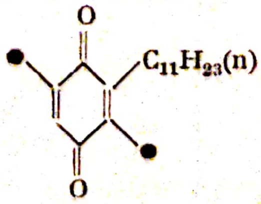
Denumirea	Formula
Aurantiogliocladină	
p-Benzochinonă	
Dalbergionă I	 4″-hidroxidalbergiona
Dalbergionă II	4″-metoxidalbergiona
2,6-Dimetoxichinonă	
Embelină (Acid embelic, Embeliachinonă)	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
foiţe portocalii din eter de petrol p.t. 63 °C	*Gliocladium*, mediu de cultură	P. W. Brian şi colab. (1951); E. B. Vischer (1953); G. Pettersson (1964)
prisme albe din apă p.t. 116 °C	*Streptothrix chromogena*, Micobacterii din sol	M. W. Beijerinck (1900); K. Vierling (1921)
p.t. 114—116°C $[\alpha]_D - 51°$ (dioxan)	*Dalbergia nigra*, lemn	O. R. Gottlieb şi M. T. Magalhaes (1961); O. Goncalves de Lima şi M.H.D. Maia (1961); W. B. Eyton şi colab. (1962); C. G. Casinoui şi colab. (1962)
p.t. 172—178 °C $[\alpha]_D - 51°$ (dioxan) p.t. 109,5—111 °C $[\alpha]_D - 32°$ (dioxan)		
prisme galbene aurii din alcool sau acid acetic p.t. 250—251 °C	*Adonis vernalis*	W. Karrer (1930)
foiţe galbene-portocalii din alcool p.t. 142—144°C	*Embelia ribes* (fructe), *robusta*, *kilimandscharica* şi *barbeyana*, *Myrisne africana*, *semiserrata* şi *capitellata*, *Rapanea neurophyla*	C. J. H. Warden (1888); S. Krishna şi B. S. Varma (1936, 1941, 1943); R. Paris şi C. Rabenoro (1950); R. Merian şi E. Schlittler (1948)

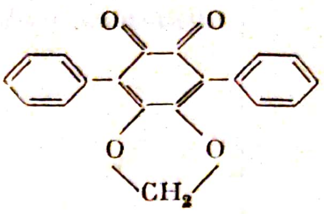
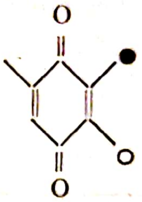
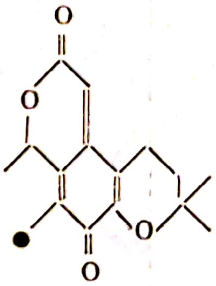
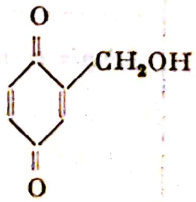
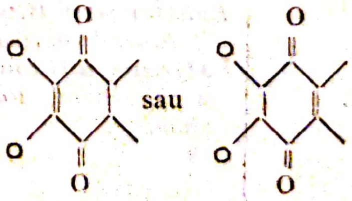
Denumirea	Formula
Flebiarubronă	
Fumigatină	
Fuscină	
Gentisinchinonă	
Gliorosină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
ace roșii din acid acetic p.t. 248—250 °C	*Phlebia strigosozonata*	T. C. McMorris și M. Anchel (1963)
ace brune din eter de petrol p.t. 116 °C	*Aspergillus fumigatus*	H. Raistrick (1938—1941)
plăci portocalii din alcool p.t. 230 °C	*Didiodendron fuscum*	S. E. Michael (1948); H. Raistrick și colab. (1951); H. R. Barton și J. B. Hendrickson (1955, 1956)
ace galbene din benzen-eter de petrol p.t. 76 °C	*Penicillium patulum*	B. G. Engel și W. Brzeski (1947)
ace incolore p.t. 48 °C	*Gliocladium roseum*	P. W. Brian și colab. (1951); E. B. Vischer (1953)

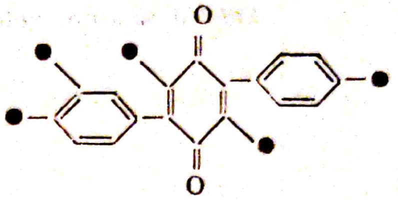
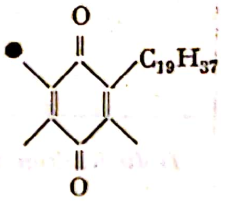
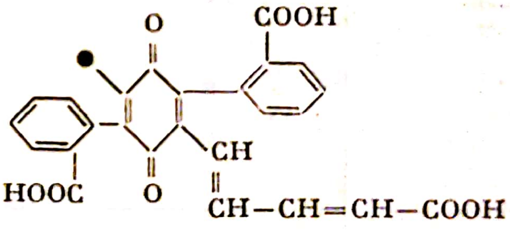
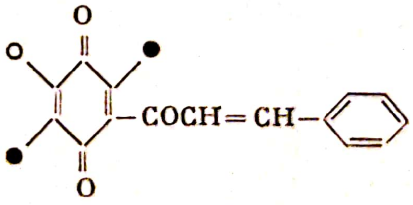
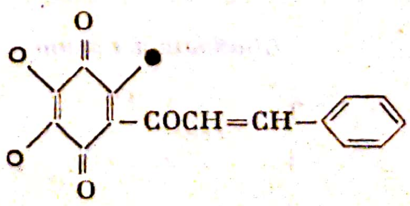
Denumirea	Formula
Leucomelonă	
Liriodenină	$C_{17}H_9O_3H$ structura probabil chinonică
Mesachinonă	 locul dublelor legături în catenă necunoscut
Muscarufină	
Pedicinină	
o-Metil-pedicinină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
foiţe brune din acid acetic p.t. (desc.) 320 °C	*Polyporus leucomelas*	M. Akagi (1951)
p.t. 282 °C	*Liliodendron tulipifera* (lemn)	M. A. Buchanan şi E. E. Dickey (1960)
foiţe roşii-portocalii p.t. 122 °C	*Maesa japonica* (fructe) şi *emirnensis*	M. Hiramoto (1939, 1951)
ace roşii-portocalii din etanol 80 % p.t. 275,5 °C	*Amanita muscaria,* ca glicozid	F. Kögl şi H. Erxleben (1930)
ace roşii p.t. 203—205 °C ace portocalii p.t. 110—112 °C	*Didymocarpus pedicellata* (frunze)	S. Siddiqui (1937); K. V. Rao şi T. R. Seshadri (1948); T. R. Seshadri (1951)

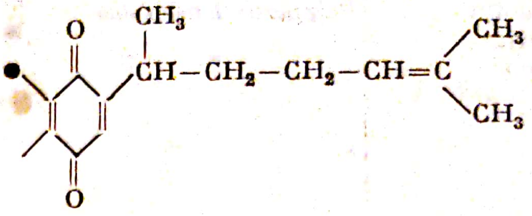
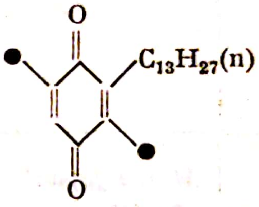
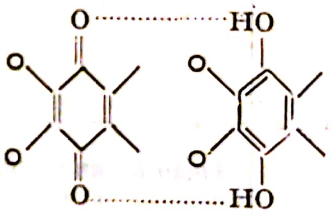
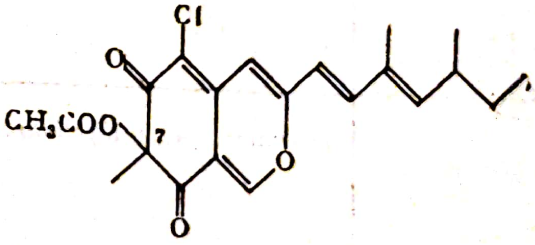
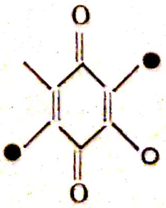
Denumirea	Formula
Perezonă (Acid pipitzahoic)	 O CH$_3$ CH–CH$_2$–CH$_2$–CH=C CH$_3$ CH$_3$ O
Rapanonă (Oxaloxantină)	
Rubro-gliocladină	 O HO O O O O O HO
Sclerotiarină 7-epi-Sclerotiarină	 Cl O CH$_3$COO 7 O O
Spinulosină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
foițe galbene-aurii din apă sau etanol p.t. 102—104°C $[\alpha]_D^{20}$ −17° (eter)	*Perezia adnata* (rădăcină), *Trixis cacaloides* (rădăcină)	L. Rio de la Loza (1852); F. Mylius (1885); J. Kögl și A. G. Boer (1935); D. J. del Valle (1954)
foițe portocalii din alcool p.t. 141—142 °C	*Rapanea maximowiczii* (scoarță și lemn), *Oxalis purpurea* (bulb)	Z. Kawamura (1937); O. Fernandez și A. Pizarroso (1946)
ace roșii din eter de petrol p.t. 74 °C	*Gliocladium roseum*	P. W. Brian și colab. (1952)
ace galbene din eter de petrol p.t. 201,5—202,5 °C $[\alpha]_D$ + 490°	*Penicillium sclerotiorium, multicolor* și *implicatum*	T. P. Curtin și J. Reilly (1940); J. H. Birkinshaw (1952); Y. Yamamoto și colab. (1958); F. M. Dean și colab. (1959)
$[\alpha]_D$ − 389°	*Penicillium hirayame*	S. Udagawa (1963); E. M. Gregary și W. B. Turner (1963)
cristale roșii p.t. 201 °C	*Penicillium spinulosum,* și *cinerascens, Aspergillus fumigatus*	H. Raistrick (1932—1947)

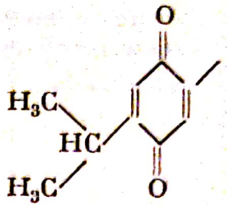
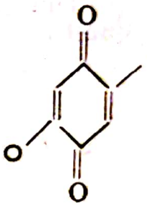
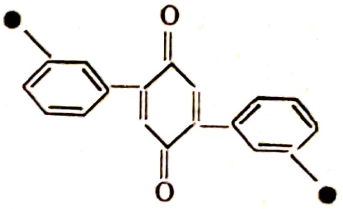
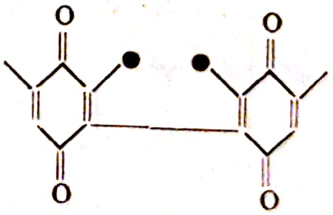
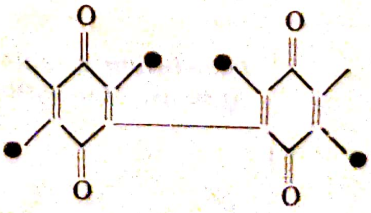
Denumirea	Formula
Timochinonă	
5-Metoxi-p-toluchinonă	
Volucrisporină	
Dibenzochinone **Fenicină**	
Oosporeină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
foiţe galbene din etanol diluat p.t. 45,5—48 °C	*Monarda fistulosa*, ulei eteric, *Seseli hippomarathrum*, *Carum roxburghianum*, *Tetraclinis articulata*, *Libocedrus decurrens*	J. W. Brandel (1903); B. K. Malanya şi S. Dutt (1942); E. Zavarin şi A. B. Anderson (1955)
prisme galbene aurii din etanol p.t. (desc.) 170—172 °C	*Caprinus similis* şi *Lentinus degener*	M. Anchel şi colab. (1949)
plăci rombice roşii p.t. 300 °C	*Volucrispora aurantiaca* (miceliu)	P. V. Divekar şi colab. (1959/1960)
cristale galbene brune din cloroform p.t. (desc.) 230—232 °C	*Penicillium phoeniceum* şi *rubrum*	E. A. H. Friedheim (1938); Th. Posternak (1938, 1940); T. Curtin şi colab. (1940)
ace roşii din dioxan peste 260 °C sublimează	*Oospora colorans* (miceliu), *Chaetomium aureum*	F. Kögl şi G. C. v. Wessen (1944); G. Lloyd şi colab. (1955)

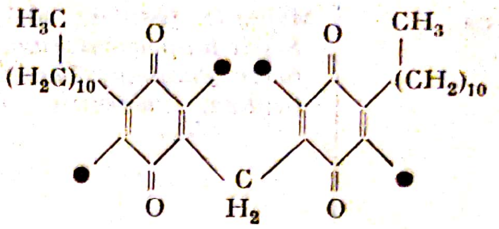
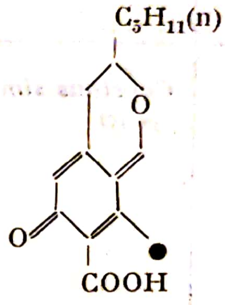
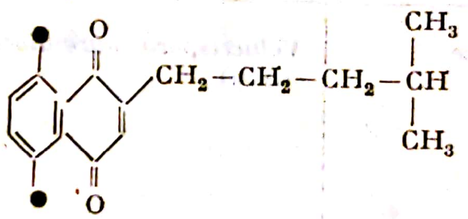
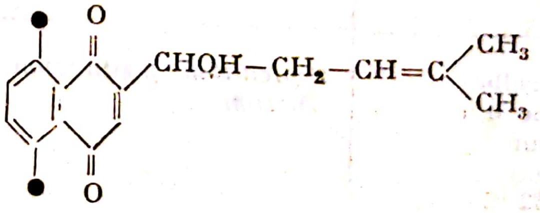
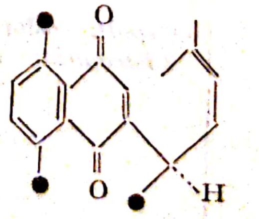
Denumirea	Formula
Vilangină	
Metilenchinone Acid pulviloric	
Naftochinone Alcanană	
Alcanină	 se găsește în plante esterificată cu acid angelic (K. Brand și A. Lohmann, 1935)
d-Alcanină (Shiconină)	 se găsește sub formă de acetat

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
p.t. 264–265°C	*Embelia ribes* (fructe)	C. B. Rao și V. Venkateswarlu (1961)
p.t. 74–75 °C $[\alpha]_D^{20}$ +72,5 ° (etanol)	*Penicillium pulvillorum*	P. W. Brian și colab. (1957); J. F. W. McOmie și colab. (1964)
foițe roșii lucioase din metanol p.t. 91–92 °C	*Alkanna tinctoria* (scoarță și rădăcină)	H. Brockmann (1935, 1939)
prisme brun-roșcate din benzen p.t. 147–149 °C $[\alpha]_{Cd}^{20}$ −157−170 ° (benzen)	*Anchusa tinctoria* (rădăcină), *Echium humile* (rădăcină), *Alkanna tinctoria*, *Onosma echioides* (scoarță)	J. Pelletier (1933); E. Wilczek (1925); H. Brockmann și H. Roth (1935); N. N. Boldyrev (1942)
plăci brun roșcate din benzen p.t. 143–147 °C $[\alpha]_{Cd}^{20}$ +135 ° (benzen)	*Lithospermum erythrorhizon*	H. Brockmann și H. Roth (1935); A. Arakawa și M. Nakazaki (1960, 1961)

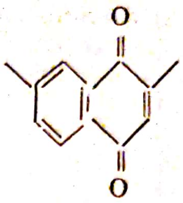
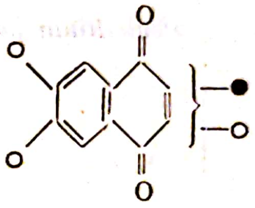
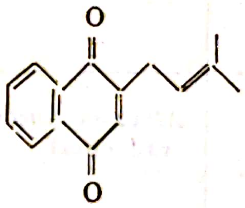
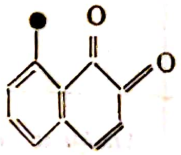
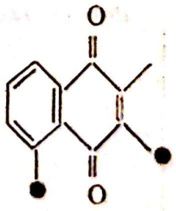
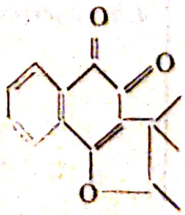
Denumirea	Formula
Chimafilină	
Cordeauxiachinonă	
Desoxilapacol	
Dioschinonă	
Droseronă	
Dunionă	

Tabela 22 (*continuare*)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
ace galbene p.t. 114 °C	*Chimaphila umbellata* şi *maculata, Pyrola chlorantha* şi *rotundifolia*	S. Fairbank (1860); G. Di Modica şi colab. (1956); J. C. Peacock (1892); H. Inouje (1956)
prisme sau ace roşii p.t. 194 °C	*Cordeauxia edulis* (frunze)	P. Karrer şi colab. (1955)
p.t. 56–58 °C	*Tectona grandis*(lemn)	W. Sandermann şi M. H. Simatupang (1962, 1963)
ace roşii-portocalii p.t. 198–199 °C	*Diospyros tricolor* (scoarţă)	R. Paris şi L. Prista (1954)
ace galbene p.t. 178–181°C	*Drosera whittakerii* şi *peltata* (rizom şi rădăcină)	E. Rennie (1887): A. K. Macbeth şi colab. (1935, 1937); M. Asano şi J. Hase (1952)
ace roşii-portocalii din eter de petrol sau apă p.t. 98–99 °C $[\alpha]_D^{18}+310°$ (cloroform)	*Streptocarpus dunnii* (frunze)	J. R. Price şi R. Robinson (1938, 1940)

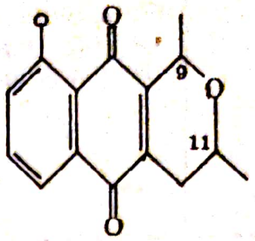
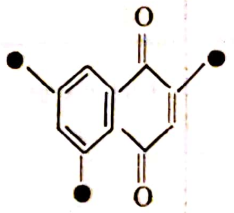
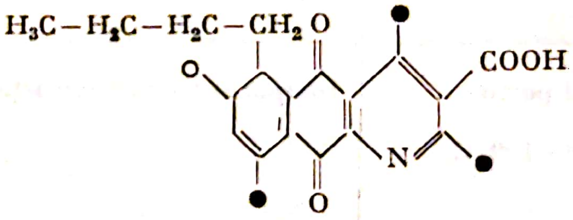
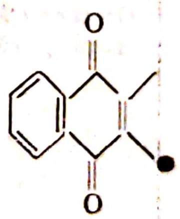
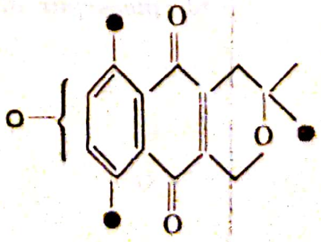
Denumirea	Formula
Eleuterină	 grup. metil din 9 şi 11 sînt cis
Izoeleuterină	grup. metil din 9 şi 11 sînt trans
Flaviolină	
Fomazarină	 formulă probabilă
Ftiocol	
Fusarubină	
Fusarubinogen	esterul sulfuric al fusarubinei

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
p.t. 175 °C $[\alpha]_D^{15}$ +346 ° (cloroform) p.t. 176–177 °C $[\alpha]_D^{20}$ –46 ° (cloroform)	*Eleutherine bulbosa*	A. Schmid și colab. (1950, 1951)
romburi roșii din dioxan desc. 250 °C	*Aspergillus citricus,* produse metabolice	B. D. Astill și J. C. Roberts (1953); J. C. Roberts și colab. (1955)
ace portocalii p.t. (desc.) 197 °C	*Phoma terrestris*	F. Gögl și J. Sparenberg (1940); F. Gögl și F. W. Quackenbush (1944)
ace galbene din alcool dil. p.t. 173–175°C	*Mycobacterium tuberculosis, Triturus cristatus, Corynebacterium diphtheriae*	R. J. Anderson (1933–1939); J. Francis și colab. (1949); M. Terni (1949); M. Asano și H. Takahashi (1945)
prisme roșii din benzen p.t. 218 °C	*Fusarium solani*	H. W. Ruelius și A. Gauhe (1950)

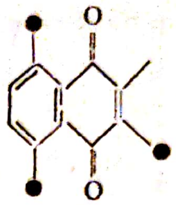
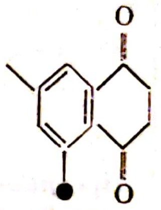
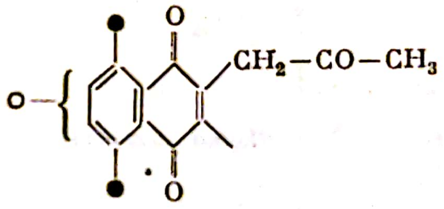
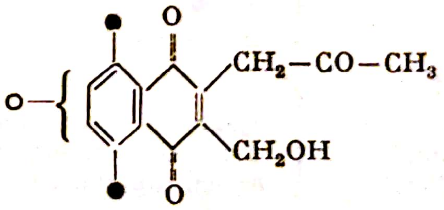
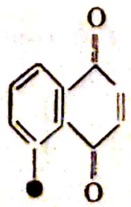
Denumirea	Formula
Hidroxidroseronă	
5-Hidroxi-7-metil-2,3-dihidronaftochinonă	
Iavanicină (javanicină, Solanionă)	
Oxijavanicină	
Juglonă (Nucină, Regianină)	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
plăcuțe roșii p.t. 192—193 °C	*Drosera Whittakerii*	E. H. Rennie (1877, 1893); A. K. Macbeth și colab. (1935)
p.t. 112—113 °C	*Diospyros hebecarpa* (frunze și fructe necoapte)	R. G. Cooke și H. Dowd (1954)
bastonașe roșii din alcool p.t. (desc.) 207,5—208 °C ace roșii lucioase din cloroform p.t. (desc.) 213—214 °C	*Fusarium javanicum* și *solani*	H.R.V. Arnstein și A. H. Cook, (1947); A. J. Birch și E. W. Donovan (1954); S. Weiss și colab. (1947); H. W. Ruelius și A. Gauhe (1950)
ace portocalii p.t. 153—154 °C în sticlă pyrex 164—165 °C	*Juglans regia, nigra* și *cinerea*	A. Vogel și C. Reischauer (1856); N. F. Hayes și R. H. Thomson (1955); C. Danglish (1950)

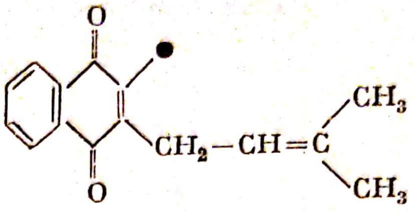
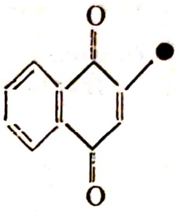
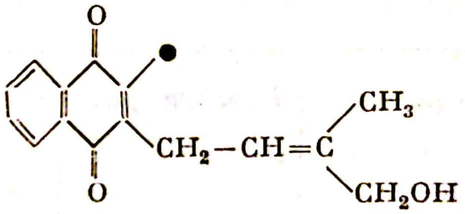
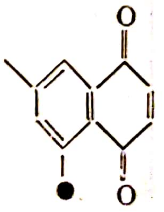
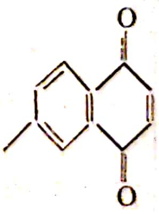
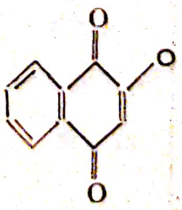
Denumirea	Formula
Lapacol (Acid lopachic, Acid taiguic, Tecomină)	
Lavsonă (Acid naftalenic, Izojuglonă, Henă)	
Lomatiol	
Metiljuglonă	
6-Metil-naftochinonă	
2-Metoxi-naftochinonă	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
prisme sau plăci galbene p.t. 139—142 °C	*Tecoma leucoxylon* (lemn) și *araliacea*, *Paratecoma peroba*, *Avicennia officinalis*, *Tabebuia avellanedae*	W. Stein (1866); A. Mathes și E. Schreiber (1914); R. Livingstone și M. C. Whiting (1955); K. Bournot (1913); C. G. Casinovi și colab. (1962)
ace galbene din alcool p.t. 192—195 °C	*Lawsonia inermis* (frunze) și *alba*	G. Tommasi (1920); J. B. Lal și S. Dutt (1934)
ace galbene din apă sau benzen p.t. 127—128 °C	*Lomatia ilicifolia* și *longifolia* (semințe)	E. H. Rennie (1895); S. C. Hooker (1896, 1936)
ace sau prisme roșii-portocalii p.t. 125,5—126,5 °C (în sticlă pyrex)	*Diospyros hebecarpa* (frunze)	R. G. Cooke și H. Dowd (1954)
ace galbene-aurii p.t. 90—91 °C	*Marasmius graminum*	G. Bendz (1948)
ace galbene din alcool p.t. 183,5 °C	*Impatiens balsamina* (flori)	J. E. Lettle și colab. (1948)

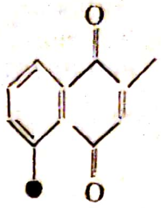
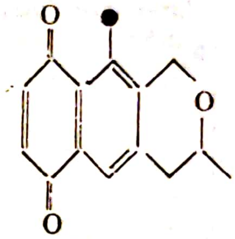
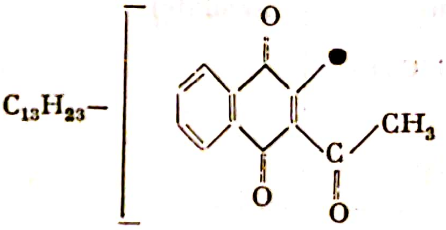
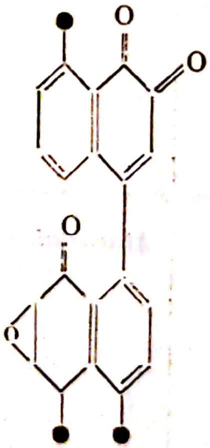
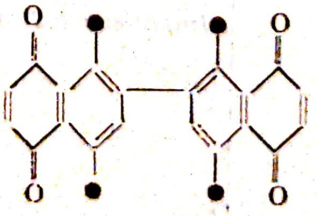
Denumirea	Formula
Plumbagină **(Ofioxilină)**	
Purpurogenonă	 formula probabilă
Tingenonă	
Dinaftochinone **Micochrisonă**	
Protoactinorhodină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
ace galbene aurii din etanol diluat p.t. 76—78 °C	*Plumbago europaea* (rădăcină), *rosea*, *zeylanica* şi *pulchella*, *Drosera rotundifolia*, *intermedia* şi *peltata*, *Dyospyros hebecarpa*, (frunze)	Dulong (1828); A. Ch. Roy şi S. Dutt (1928): M. Asano şi J. Hase (1952): R. G. Cooke şi colab. (1952)
prisme roşu-carmin din acetonă p.t. (desc.) 310 °C	*Penicillium purpurogenum*	J. C. Roberts şi C. W. H. Warren (1955)
foiţe portocalii galbene p.t. 171—172 °C	*Euonymus tingens* (scoarţă)	V. Krishnamoorthi şi colab. (1962)
desc. 200 °C acetatul p.t. 127—129 °C	metabolit al unei discomycete (PRL 1252)	G. Read şi colab. (1959); G. Read şi L. C. Vining (1963, 1964)
p.t. 335 °C (desc.)	*Streptomyces coelicolor*	H. Brockmann şi V. Loeschcke (1955)

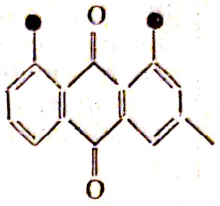
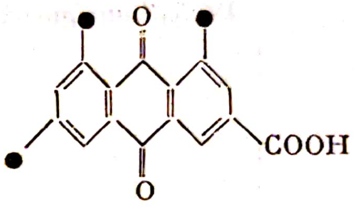
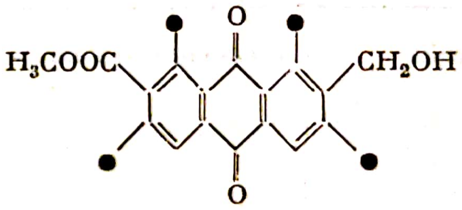
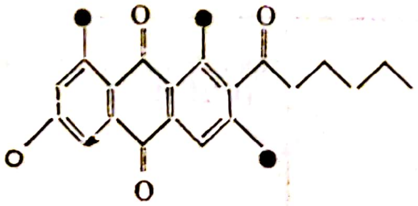
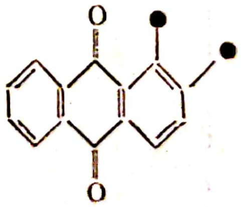
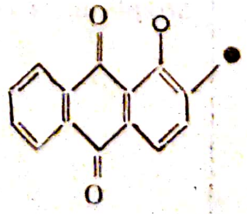
Denumirea	Formula
Antrachinone și antranoli Acid crisofanic (Archinină, Crisofanol, Rumicină)	
Acid emodinic	
Acid rodocladonic	 O H₃COOC CH₂OH O
Acid solorinic	
Alizarină (Acid lizarinic)	
Alizarin-1-O-metil	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
foiţe galbene din alcool p.t. 193—196 °C	liberă şi ca glicozid în specii de *Rheum*, *Rumex* şi *Rhamnus*, *Sonertia acida*, *Polygonum multiflorum*, *Cassia tora*, *occidentalis* şi *obtusifolia*, *Pachybasium candidum* (miceliu)	Ph. L. Geiger (1834); F. Rochlender (1843); C. Graebe (1868); G. R. Chaudhry şi colab. (1950); K. Tsukida şi M. Yokota (1954); M. Takido (1958); Sh. Shibata şi M. Takido (1956)
ace portocalii din acid acetic sau alcool p.t. 363—365°C	*Penicillium cyclopium*	W. K. Anslow şi colab. (1940)
ace roşii-brune p.t. 203—205 °C	*Solorina crocea*	W. Zopf (1895); G. Kaller şi H. Russ (1937)
plăci roşii brune p.t. 203—205 °C	*Solorina crocea*	W. Zopf (1895); G. Kaller şi H. Russ (1937)
ace roşii-portocalii din alcool p.t. 289—290 °C	*Rubia tinctorum* (rădăcină), *Oldenlandia umbellata*, *Hadyotis auricularia*	Colin şi Robiquet (1926); C. Graebe şi P. Lieberman (1868, 1869); A. G. Perkin şi J. J. Hummel (1893); A. N. Ratnagiriswaran (1943)
ace portocalii din metanol diluat p.t. 178—179°C	*Oldenlandia umbellata* (rădăcină), *Morinda longiflora* (rădăcină)	A. G. Perkin (1893, 1895, 1907); M. Barrowcliff şi F. Tutin (1907)

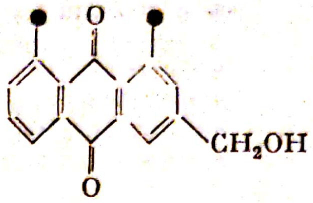
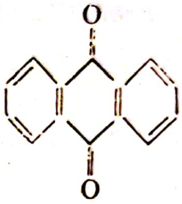
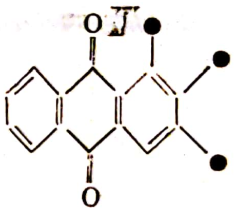
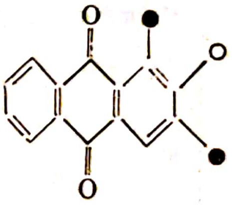
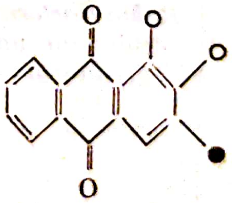
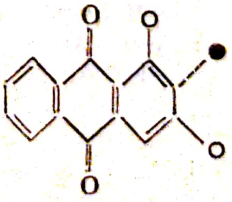
Denumirea	Formula
Aloe-emodină	
Antrachinonă	
Antragalol	
Antragalol-2-O-metil	
Antragalol-1,2-di-O-metil	
Antragalol-1,3-di-O-metil	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
ace mici galben-portocalii din metanol p.t. 223—225°C	ca glicozid în exudat de frunze de *Aloe*, *Cassia angustifolia* (frunze), *Rhamnus purshiana* (scoarță)	A. Tschirch (1898); O. A. Oesterle (1899); F. Tutin (1913); J. Lee și L. Berger (1951)
ace galbene deschis p.t. 286°C	*Quebrachia Larentzii* (lemn)	K. S. Kirby și T. White (1955)
cristale portocalii din alcool p.t. 310—314°C	*Coprosma lucida* (scoarță)	L. H. Briggs și G. A. Nicholls (1949)
ace galbene din benzen p.t. 218—220°C	*Coprosma lucida* (scoarță), ca glicozid în *Coprosma acerosa* (scoarță)	L. H. Briggs (1949)
ace galbene din alcool p.t. 230 —232°C	*Oldenlandia umbellata* (rădăcină), *Coprosma lucida, acerosa* și *rhamnoides*	A. G. Perkin (1893, 1907, 1929); L. H. Briggs (1949, 1955)
ace mici galbene din alcool p.t. 209°C (218—220°C)	*Oldenlandia umbellata* (rădăcini)	A. G. Perkin (1893, 1907, 1929)

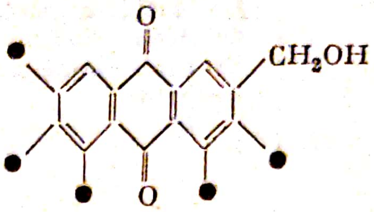
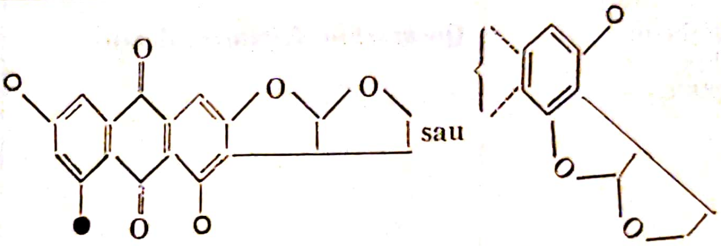
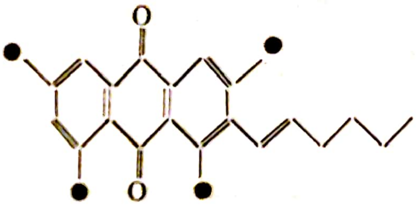
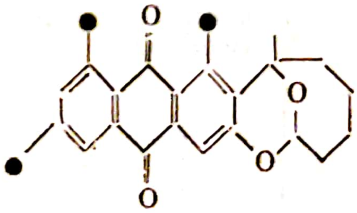
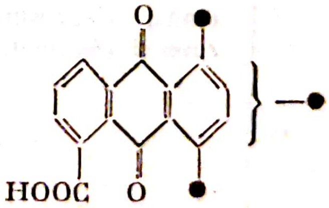
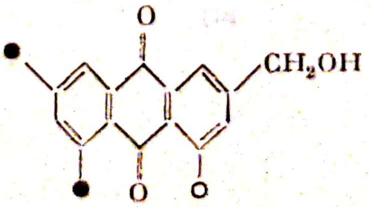
Denumirea	Formula
Aspertecină	
Aversină	
Avertirină	
Averufină	
Boletol	 grupa OH în poziția 2 sau 3
Carviolina (Roseopurpurină)	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
	Aspergillus quadrillineatus (miceliu) și *nidulans*	H. Raistrick (1955)
p.t. 217°C	*Aspergillus versicolor*	E. Bullock și colab. (1963)
prisme roșii din metanol p.t. 229—231°C (desc.)	*Aspergillus versicolor*	J. C. Roberts și P. Roffey (1965)
ace roșii portocalii p.t. (desc.) 280—282°C	*Aspergillus versicolor*	D. F. G. Pusey și J. C. Roberts (1963)
ace fine roșii din eter și eter de petrol se desc. 275—280°C	*Boletus salanas, luridus* și *badius*	F. Kögl și W. B. Deijs (1934)
ace galbene din acid acetic p.t. (desc.) 280°C	*Penicillium carmino-violaceum* și *roseo-purpureum*	H. G. Hind (1940); Th. Posternak (1940)

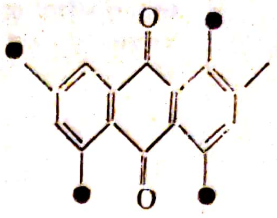
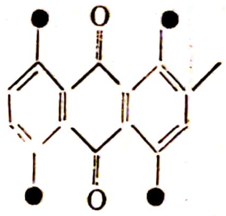
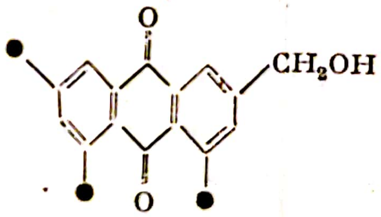
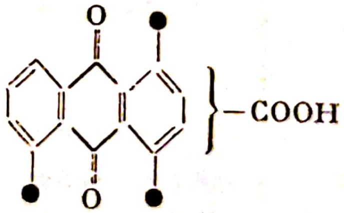
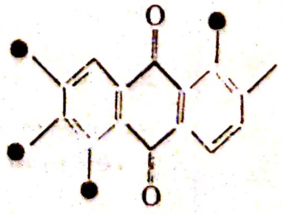
Denumirea	Formula
Catenarină (Hidroxiizohelmintosporină)	
Cinodontină	
Citreoroseină (ω-Hidroxiemodină)	
Clavorubină	
Copareolatină (Areolatină)	 di-O-metil derivat

Tabela 22 *(continuare)*

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
plăci roșii din alcool p.t. 246°C	*Helminthosporium gramineum* și alte specii de *Helminthosporium*, *Aspergillus amstelodami*	J. H. V. Charles și colab. (1933); H. Raistrick (1934, 1940, 1941); S. Shibata și S. Natori (1954)
cristale arămii din piridină p.t. 260°C	*Helminthosporium cynodontis* și alte specii; *Phoma terrestris*	H. Raistrick (1933, 1934, 1940); D. E. Wright și K. Schofield (1960)
ace portocalii din metanol p.t. 288°C	*Penicillium cyclopium* și *citreo-roseum*	W. K. Anslow și colab. (1940); Th. Posternak (1940)
p.desc. cu degajare de gaz 232°C	*Claviceps purpurea*	B. Franck și T. Reschke
plăci roșii închis din acid acetic diluat desc. 298°C p.t. 271°C	*Coprosma areolata* (scoarță) și *australis* (scoarță)	L. H. Briggs (1948, 1952); L. H. Briggs și colab. (1952)

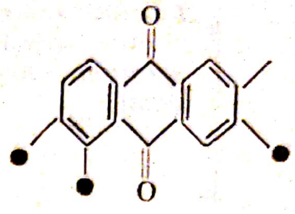
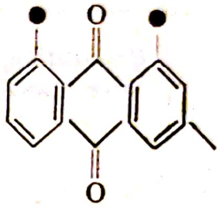
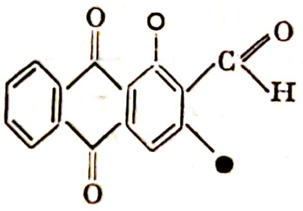
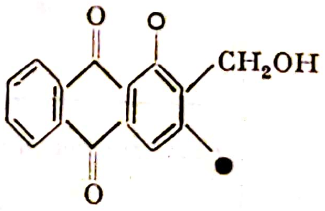
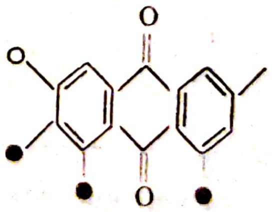
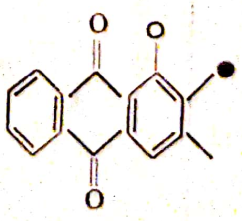
Denumirea	Formula
Crisaronă	
Crisarobină	
Damnacantal	
Damnacantol (Lucidin-1-O-metil)	
Dermocibină	
Digitoluteină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
tăbliţe galben-aurii din alcool p.t. 165–166°C	ca glucozid în *Rheum rhaponticum* (rădăcini)	O. Hesse (1908); S. Keimatsu şi colab. (1929)
foiţe galbene din benzen p.t. 203–204°C	*Cassia siamea* (lemn), *Ferreirea spectabilis, Polygonatum multiflorum, Rumex japonicus, Rhamnus dahurica* şi *crenata, Penicillium islandicum*	K. Iwakawa (1911); F. E. King şi colab. (1952); K. Tsukida (1954, 1955); B. H. Howard şi H. Raistrick (1950, 1954)
ace galben-portocalii p.t. 208°C	*Damnacanthus major* şi *indicus* (rădăcini), *Morinda umbellata* (scoarţa rădăcinii)	S. Nonomura (1955); Y. Hirose (1956)
ace galbene p.t. 288°C	*Damnacanthus major* (rădăcini)	S. Nonomura (1955)
p.t. 225–226°C	*Cortinarius (Dermocybe) sanguineus*	J. H. Birkinshaw şi R. Gourlay (1961)
ace galbene din acetonă p.t. 222°C	*Digitalis lutea* şi *purpurea* (frunze)	Adrian şi Trillat (1899); R. Paris (1954); M. M. Janet şi colab. (1955)

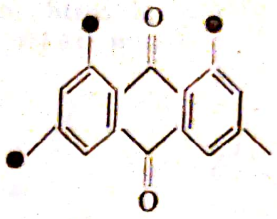
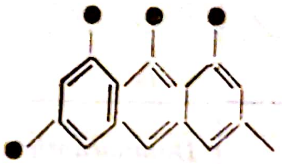
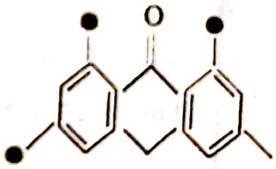
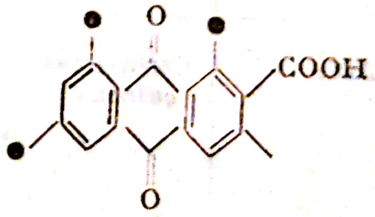
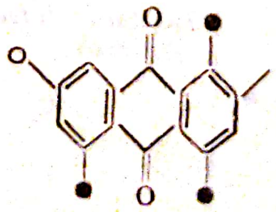
Denumirea	Formula
Emodină (Frangula-emodină, Rheum-emodină, Acid frangulinic, Archină)	
Emodinantranol	
Emodinantronă	
Endocrocină	
Eritroglaucină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
ace roşii-portocalii din acid acetic p.t. 254—256°C	liberă şi ca glicozid în rădăcini de *Rhamnus*, *Rheum* şi *Rumex*, *Polygonum sachalinense* şi *convolvulus*, *Sonnertia acida*, *Dermocybe sanguinea*, *Polystictus versicolor*	H. Müller (1858); C. Liebermann (1875, 1876); O. A. Oesterle (1908, 1911); C. Vutyrakis (1939); G. Kurono şi T. Ishida (1954); A. J. Stechauer (1919); G. R. Chaudhry şi colab. (1950); F. Kögl şi J. J. Postrowski (1925); T. Shimano şi colab. (1956)
foiţe galbene p.t. (desc.) 250—258°C	*Rhamnus cathartica* (fructe), *Hypericum perforatum*	N. Krassowski (1909); H. Brockmann şi W. Sanne (1953)
plăcuţe galbene-verzui p.t. (desc.) 250—258°C	*Rhamnus dahurica* (fructe proaspete) şi *crenata* (scoarţă)	K. Tsukida (1955)
ace portocalii din acetonă apoasă se desc. în jurul lui 318°C	*Nephromopsis endocrocea*, *Aspergillus amstelodanii*, *Claviceps purpurea*	Y. Asahina şi F. Fuzikawa (1935); B. Franck şi T. Reschke (1960); B. S. Joshi şi colab. (1962)
ace roşii din acid acetic p.t. 205—206°C	*Aspergillus glaucus*	J. N. Ashley şi colab. (1939); W. K. Anslow şi H. Raistrick (1940)

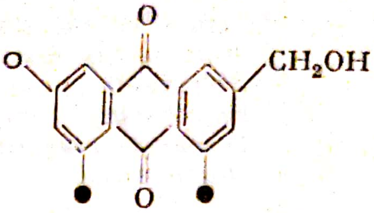
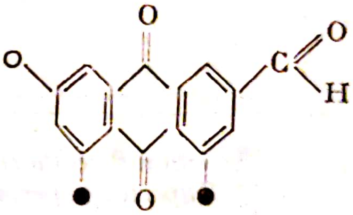
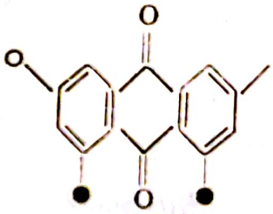
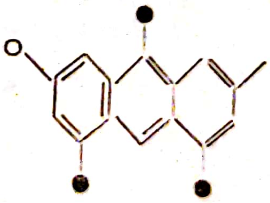
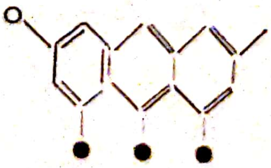
Denumirea	Formula
Falacinol (Falacină, Teloschistină)	
Falacinal	
Fisciona (Metilemodină, Parietină, Acid metilcrisofanic)	
Fiscionantranol A	
Fiscionantranol B	 sau formulele inversate

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
ace portocalii p.t. 236–237°C	*Xanthoria fallax, Teloschistes flavicans*	M. Asano (1937, 1941); S. Neelakantan și colab. (1952, 1954); T. Murakami (1956)
ace galben-portocalii p.t. 251–252°C	*Xanthoria fallax*	T. Murakami (1956)
foițe cărămizii din benzen p.t. 203–207°C	liber și ca glicozid în dif. specii de *Rheum, Rumex, Rhamnus* și *Polygonum, Cassia obtusifolia, Xanthoria parientia, Xanthoria fallax, Teloschistes flavicans, T. exilis, Caloplaca elegans, Penicillium herquei, Aspergillus glaucus*	O. Hesse (1899); S. Shibata și M. Takido (1952); F. Tutin și H. W. B. Clewer (1911); W. E. Hillis (1955); J. A. Gunton și G. D. Beal (1922); P. F. Jorgensen (1950); A. G. Perkin (1895): M. Tsukida și M. Yakota (1954); M. Takido (1958); Herberger (1834); F. R. Rochleder și W. Heldt (1843); W. B. Mors (1951); S. Neelakantan și T. R. Seshadri (1952); J. A. Galarraga și colab. (1955); H. Raistrick și colab. (1937)
ace incolore slab gălbui p.t. desc. 260°C	*Ventilago maderaspalana*	A. G. Perkin și J. J. Hummel (1894); J. N. Ashlei și colab. (1939)
ace roșii p.t. 181–182°C		

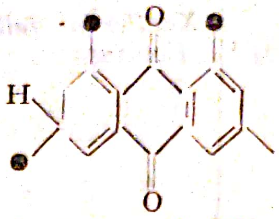
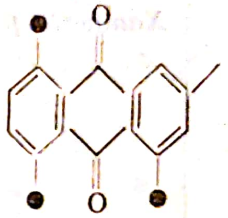
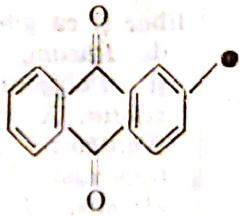
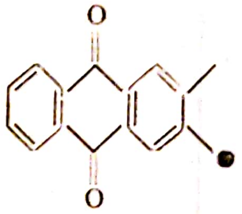
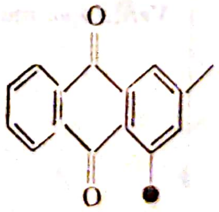
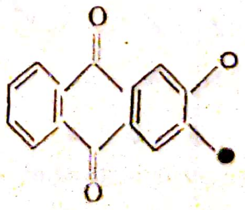
Denumirea	Formula
Flavoschirină	 formula probabilă
Helmintosporină	
2-Hidroxi-antra-chinonă	
3-Hidroxi-2-metil-antrachinonă	
4-Hidroxi-2-metil-antrachinonă	
Histazarin-2-O-metil	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
p.t. desc. 208°C $[\alpha]_D$ −295° (dioxan)	*Penicillium islandicum*	B. H. Howard și H. Raistrick (1954)
ace roșii-brunii din piridină p.t. 226—227°C	*Helminthosporium gramineum, cynodontis* și *tritici-vulgaris, Deuterophoma tracheiphila*	J. H. V. Charles și colab. (1933); H. Raistrick și colab. (1933, 1934); A. Quilico (1953)
ace galbene din alcool p.t. 302—306°C	*Oldenlandia umbellata* (rădăcină)	A. G. Perkin și J. J. Hummel (1893)
ace galbene p.t. 302°C	*Coprosma lucida* (scoarță), *Tectoria grandis*	L. H. Briggs și G. A. Nicholls (1949); S. K. Pavanaram și L. R. Row (1957)
ace galbene din metanol p.t. 174—175°C	*Pachybasium candidum*	Sh. Shibata și M. Takido (1956).
ace galbene-portocalii din alcool p.t. 232—235°C	*Oldenlandia umbellata* (rădăcină)	A. G. Perkin și J. J. Hummel (1894); K. Lagodzinski (1905)

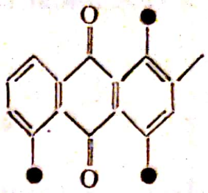
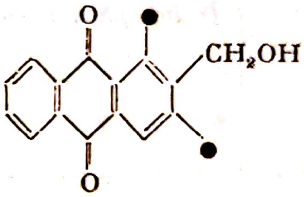
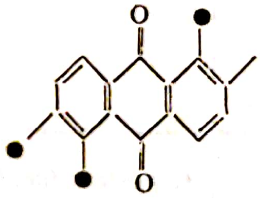
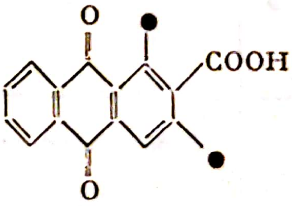
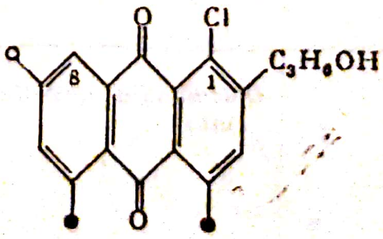
Denumirea	Formula
Islandicină	
Lucidină	
Morindonă	
Munjistină	
Nalgiolaxină	 Cl în 1 sau 8

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
plăci mari roşu-închis din cloroform p.t. 218°C	*Penicillium islandicum*	B. H. Howard şi H. Raistrick (1949, 1950)
ace galbene din dioxan p.t. peste 330°C	*Coprosma lucida* şi *acerosa* (scoarţă)	L. H. Briggs (1949, 1953)
ace roşii portocalii din acid acetic p.t. 281–284°C	ca glicozid în *Morinda citrifolia* (rădăcină) şi *persicaefolia*, *Coprosma australis* (scoarţă)	Th. Anderson (1849); A. G. Perkin şi J. J. Hummel (1894); R. A. Paris şi N. Ba. Tuoc (1955); L. H. Briggs şi J. C. Dacre (1948)
foiţe portocalii p.t. 231°C	*Rubia munjista* (rădăcină) şi *sikkimensis* (rădăcină)	J. Stenhouse (1864); E. Schunck şi H. Römer (1877); A. G. Perkin şi J. J. Hummel (1893)
plăci mici galbene din alcool p.t. 248–248,5°C $[\alpha]^{20}_{5790}$ +40,3° în cloroform	*Penicillium nalgiovensis*	H. Raistrick şi J. Ziffer (1951)

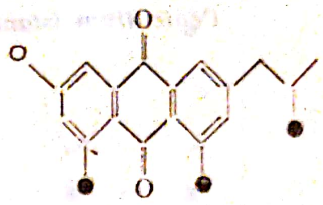
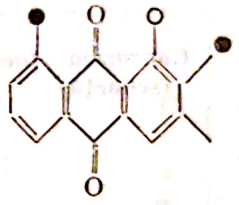
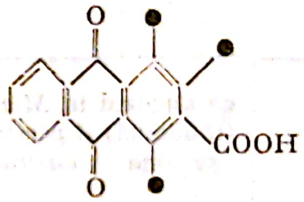
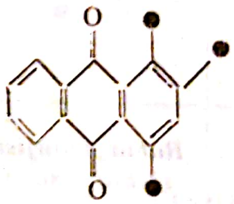
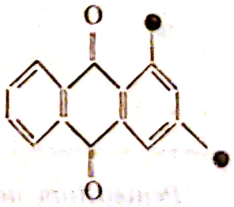
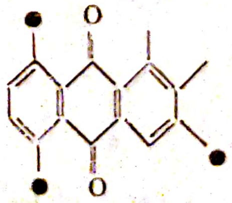
Denumirea	Formula
Nalgiovensină	
Obtusifolină (1-Metoxi-2,8-dihidroxi-3-metil-antrachinonă)	
Pseudo-purpurină	
Purpurină	
Purpuroxantină (Xantopurpurină)	
Rabarberonă (Izoemodină)	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
ace portocalii din cloroform p.t. 199–200°C $[\alpha]^{20}_{5790}+39{,}7°$ în cloroform	*Penicillium nalgiovensis*	H. Raistrick și J. Ziffer (1951); A. J. Birch și R. A. Massy-westropp (1957)
p.t. 237–238°C	*Cassia obtusifolia* (semințe)	M. Takido (1958)
foițe roșii din cloroform p.t. (desc.) 220–224°C	*Rubia tinctorum* (rădăcină); *Galium specii*, (*Relbunium antherodes* (rădăcină), *Rubia cordifolia*	P. Schützenberger (1865); R. Hill și D. Richter (1937); G. A. Fester și colab. (1949); M. Wada (1950)
ace roșii alcool p.t. 263°C	liberă sau ca glicozid în *Rubia tinctorum* (rădăcină), *munjysta*, *sikkimensis* și *tetragonum*	Colin și Robiquet (1826); J. Stenhouse (1864); A. G. Perkin și J. J. Hummel (1893); G. A. Fester și S. G. Lexow (1944)
foițe galbene din benzen p.t. 268–270°C	*Rubia tinctorum* și *Sikkimensis*	Schützenberger și Schiffert (1865); C. Liebermann (1876); A. G. Perkin și J. Hummel (1893)
foițe galbene din alcool p.t. 212°C	liberă și ca glicozid în: *Rheum officinale* și *palmatum*, *Rhamnus purshiana* (scoarță, ca glucozid), *Aloe vero* (exudat din frunze)	O. Hesse (1899); P. A. A. F. Eijken (1904); S. Keimatsu și J. Hirano (1929, 1931); M. W. Grun și colab. (1938); T. M. Brody și colab. (1950)

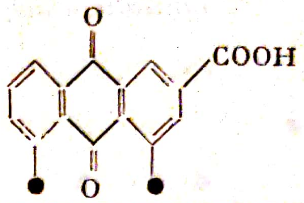
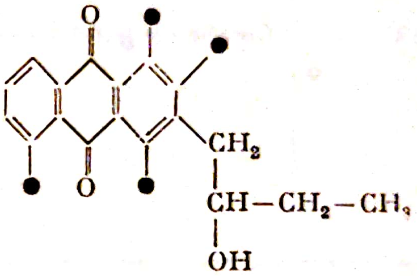
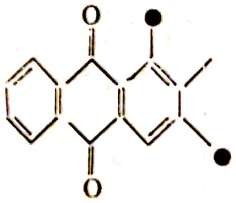
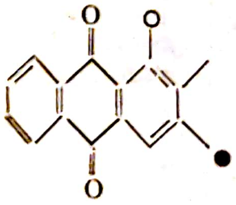
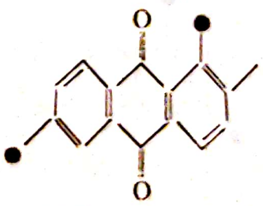
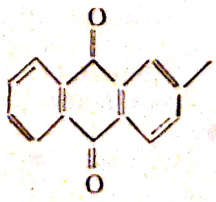
Denumirea	Formula
Reină	
β-Rodomicinonă	
Rubiadină	
Rubiadin-1-O-metil	
Soranjidiol	
Tectochinonă	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
ace galbene portocalii din metanol p.t. 321 °C	liberă și ca glicozid în diferite specii de *Rheum*, *Cassia angustifolia*, *aculifolia* și *reticulata*, *Polygonatum multiflorum* (rizom), *Rumex andreaeanum*	O. Hesse (1895) ; O. A. Oesterle (1908–1912) ; F. Tutin (1913) ; W. J. Robbins și colab. (1947) ; K. Tsukida (1954, 1955)
ace roșu-închis p.t. (desc.) 225 °C	ca glicozid produs de *Actinomyces*, *Sreptomyces purpurascens*	H. Brockmann și B. Franck (1955) ; H. Brockmann și colab (1963)
ace galbene din benzen p.t. 290 °C	*Rubia tinctorum*, ca glicozid, *Coprosma lucida*, *acerosa* și *australis* (scoarță)	E. Schunck (1853, 1894) ; L. H. Briggs (1949, 1952)
ace galben-aurii din alcool p.t. 290–291 °C	*Morinda longiflora* (rădăcină) și *citrifolia*, *Coprosma australis* (scoarță), *areolata*, *acerosa* și *rhamnoides*	M. Barrowcliff și F. Tutin (1907) ; J. L. Simonsen (1920) ; L. H. Briggs (1949–1955)
ace galbene-portocalii din alcool p.t. 287–289 °C	*Morinda citrifolia* (scoarță de rădăcină) și *umbellata*, *Coprosma acerosa* și *australis*	O. A. Oesterle și E. Tisza (1908) ; P. C. Mitter și H. Biswas (1928) ; L. H. Briggs (1949, 1952)
ace incolore p.t. 177–179 °C	*Tectoria grandis* (lemn)	R. Romanis (1887) ; K. Kafuku și K. Sebe (1932)

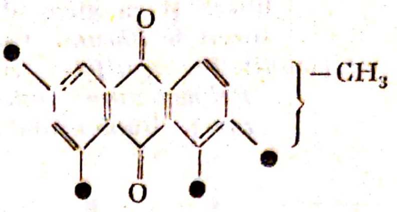
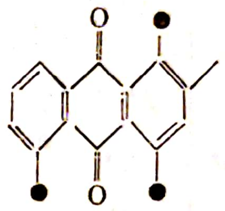
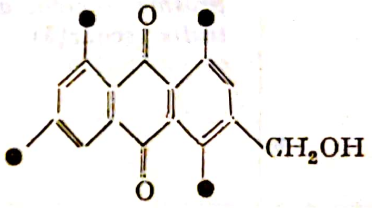
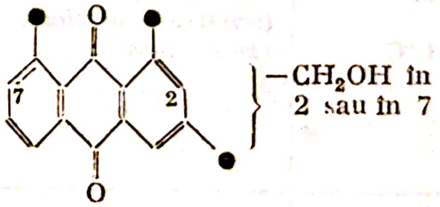
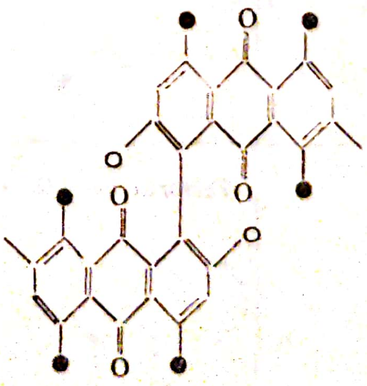
Denumirea	Formula
3,4,5,7-Tetrahidroxi-2 (sau 6)-metil-antrachinonă	
1,4,5-Trihidroxi-2-metil-antrachinonă	
Tritisporină	
Versicolorină	 O O 7 2 $-CH_2OH$ în 2 sau în 7
Diantrachinone	
Fusaroschirină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
plăcuțe roșii din acid acetic p.t. 310 °C	*Rhamnus alaternus* (scoarță)	L. H. Briggs și colab. (1953)
plăcuțe roșii din cloroform p.t. 218 °C	*Penicillium islandicum Sopp.*	B. H. Howard și H. Raistrick (1949)
ace brune din alcool p.t. 260–262 °C	*Helminthosporium tritici vulgaris*	H. Reistrick (1934)
ace galbene-portocalii p.t. 282 °C	*Aspergillus versicolor*	Y. Hatsuda și colab. (1954, 1955)
cristale roșii închis p.t. 300 °C	*Fusarium*, diferite specii	Sh. Fujise și colab. (1961)

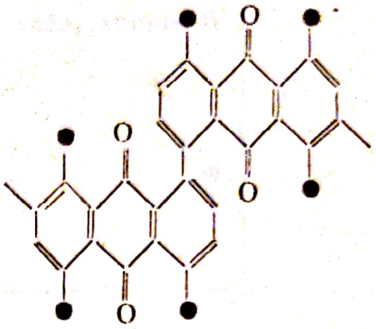
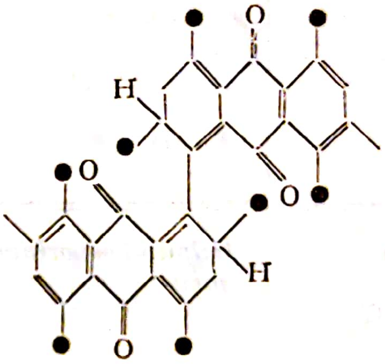
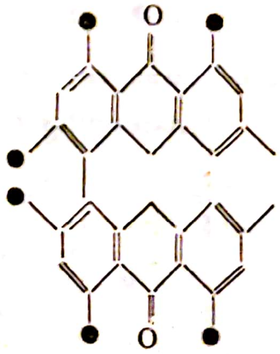
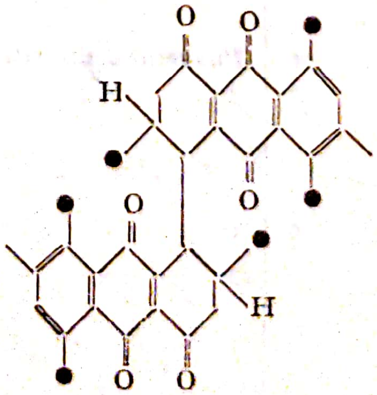
Denumirea	Formula
Iridoschirină	
Luteoschirină	
Peniciliopsină	
Rubroschirină	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
plăci roșii p.t 358—360°C	*Penicillium islandicum*	S. Shibata și colab. (1956)
ace galbene p.t. 273 °C (desc.) $[\alpha]_D^{25}$—880 ° (acetonă)	*Penicillium islandicum*	S. Shibata și colab. (1955)
p.t. (desc.) 330 °C	*Penicilliopsis clavariaeformis* (miceliu)	C. Dhéré și V. Castelli (1938); H. Brockmann (1951, 1956)
plăci roșii închis p.t. (desc.) 289—290 °C	*Penicillium islandicum*	B. H. Howard și H. Raistrick (1954); S. Shibata și colab. (1956)

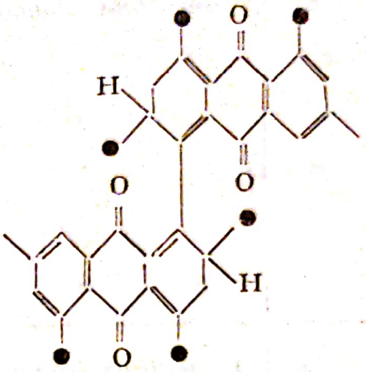
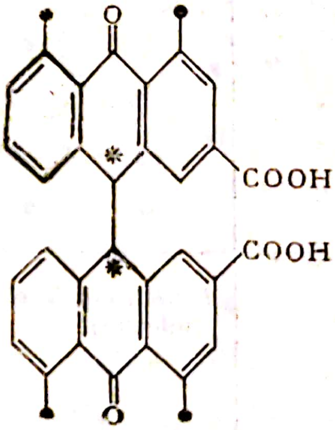
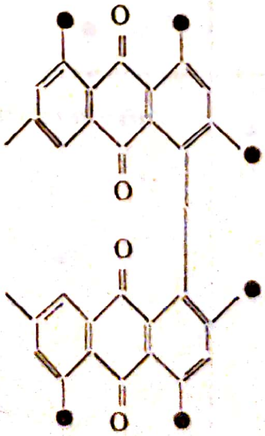
Denumirea	Formula
Rugulosină (Radicalisină)	
Senidină A şi B	
Schirină (Endotiamină)	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
prisme galbene p.t. desc. 293° $[\alpha]^{18}_{5461}$ +605 ° (dioxan)	*Penicillium rugulosum* şi *wortmanni*, *Endothia parasitica* şi *fluens*, *P. tardum*	H. Raistrick (1955); S. Shibata (1953, 1955): Y. Yamamoto şi colab. (1956)
A : pulbere galben-verzuie $[\alpha]^{20}_{D}$ + 180 ° (dioxan apos 70 %) B : pulbere galbenă $[\alpha]^{20}_{D}$ 0° (mezoformă)	ca glicozid în *Cassia angustifolia* (frunze de Senna)	W. Straub şi H. Gebhardt (1936); A. Stoll şi colab. (1949, 1950)
bastonaşe roşii-portocalii desc. peste 200 °C	*Penicillium islandicum*, *rugulosum* şi *wartma*, *Endothea parasitica* şi *E. fluens*	H. Reistrick (1954, 1955); S. Shibata şi colab. (1956)

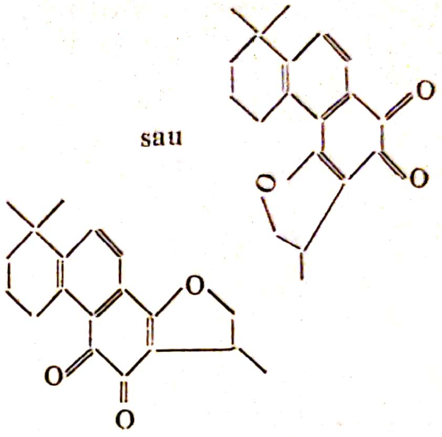
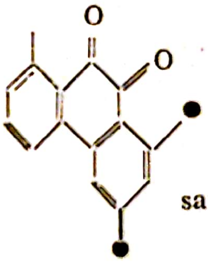
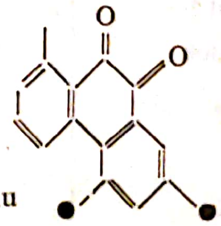
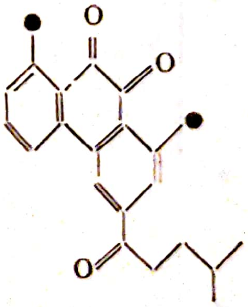
Denumirea	Formula
Fenantrachinone	
Criptotanshinonă	 sau
Denticulatol	 sau 
Pilochinonă	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
plăcuțe portocalii p.t. 191 °C $[\alpha]_D^{21}-91{,}4°$ (cloroform)	*Salvia milliorrhiza*	K. Takiura (1941)
p.t. 162,5 °C	*Rumex chinensis Campd.* (rădăcină)	J. J. Chi și colab. (1947)
ace roșu-închis din cloroform-eter p.t. 176–178 °C	*Streptomyces pilosus*	E. Lederer și colab. (1963)

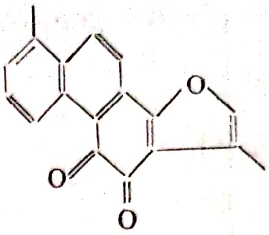
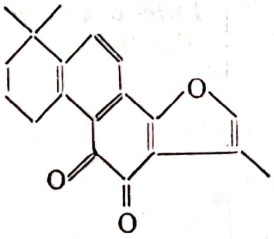
Denumirea	Formula
Tanshinonă I	 formula probabilă
Tanshinonă II	 formula probabilă
Tetracenchinone η-Piromicinonă	v. p. 1224

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
prisme brune, lucioase din xilen p.t. 231–234 °C	*Salvia miltiorrhiza* (rădăcină)	M. Nakao şi T. Fukushima (1935); F. Wesseley şi A. Bauer (1942); Y. Okumura şi colab. (1961)
foiţe roşu deschis p.t. 216 °C	însoţeşte tanshinona I şi criptotanshinona	M. Nakao (1934); Y. Okumura şi colab. (1961)
p.t 236– 237°C	*Streptomyces purpurascens*	H. Brockmann şi colab. (1957, 1960)

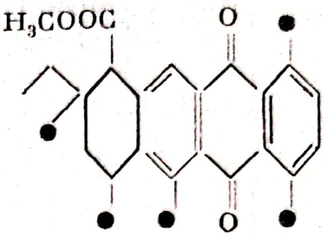
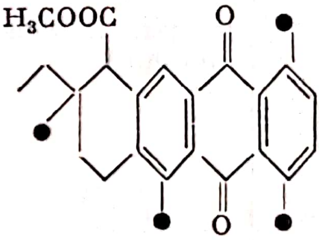
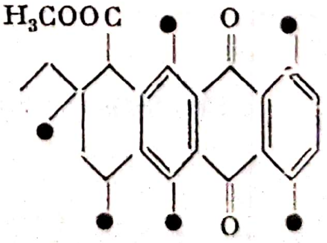
Denumirea	Formula
ε-Piromicinonă	
ξ-Piromicinonă	
Izorodomicinonă	

Tabela 22 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în :	Autori
	Streptomyces purpurascens	H. Brockmann şi colab. (1960)
	Streptomyces purpurascens	H. Brockmann şi colab. (1960)
pentaacetatul p.t. 258–260 °C $[\alpha]_D + 47 \pm 2°$ (metanol)	*Streptomyces purpurascens*	H. Brockmann şi colab. (1960)

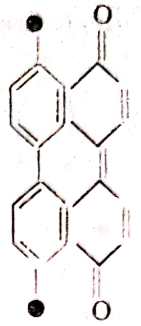
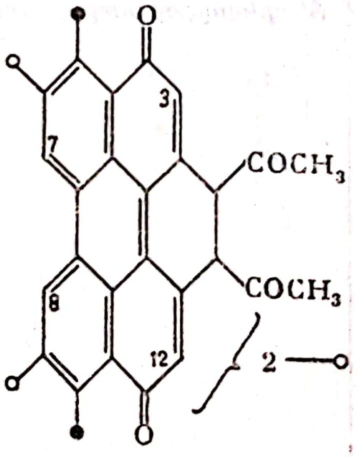
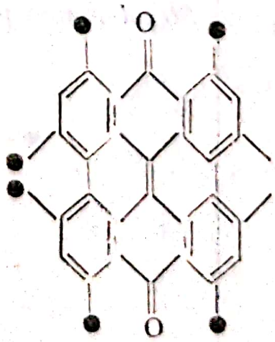
Denumirea	Formula	
Chinone policiclice superioare 4,9-Dihidroxi-perilen-3,10-chinonă		
Elsinocrom A (structura II) Ficaronă (structura I sau II)	 O 3 7 COCH$_3$ COCH$_3$ 8 12 2 O	I în 7 și 8 II în 3 și 12
Hiperícină (Micoporfirină)		

Tabela 22 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în :	Autori
ace roșu închis din nitrobenzen se desc. peste 350 °C	*Daldinia concentrica*	J. M. Anderson și J. Murray (1956)
p.t. 255 °C	*Elsinoe annonae*	T J. Batterham și U. Weiss (1963)
p.t. 248 °C	*Phyllosticta caryae*	W. H. L. Hackeng și colab. (1963)
ace mici violet închis din piridină + acid clorhidric metanolic desc. peste 300 °C	*Hypericum perforatum* (flori) și alte specii de *Hypericaceae*	A. Buchner (1830); H. Brockmann (1939, 1955): T. Kariyone și M. Kawano (1953)

Capitolul XVII

ULEIURI ETERICE ŞI RĂŞINI

Uleiurile eterice şi răşinile sînt produşi vegetali secundari care se găsesc răspîndiţi în diferitele organe vegetale, formînd depozite în vacuole, în pungi sau în canale speciale intercelulare. Atît uleiurile eterice cît şi răşinile reprezintă amestecuri de numeroase substanţe organice, printre care ocupă un loc de frunte terpenii şi derivaţii lor oxigenaţi.

Înglobarea uleiurilor eterice şi a răşinilor, în cadrul biochimiei vegetale statice, într-un singur capitol este justificată de faptul că conţin numeroşi componenţi comuni şi că răşinile se găsesc în organismele vegetale întotdeauna în amestec cu uleiuri eterice, de care o separare netă este greu de realizat. În sprijinul tratării lor în acelaşi capitol vine şi părerea unor cercetători (G. V. Pigulevski) că cele două grupe de substanţe s-ar forma în plante în acelaşi proces fiziologic. Separarea lor în două grupe este determinată în primul rînd de considerente izvorîte din utilizările lor practice.

Uleiurile eterice şi răşinile formau încă în antichitate, sub formă de droguri şi balsamuri, produse de schimb şi de comerţ mult apreciate. Izolarea uleiului de terebentină este descrisă de medicul şi farmacologul elin Pedanius Dioscurides în secolul I al erei noastre. În secolele VIII şi IX arabii au introdus metode raţionale de extragere a uleiurilor eterice şi a răşinilor din diferite plante.

Uleiurile eterice şi răşinile sînt produşi caracteristici regnului vegetal şi nu se întîlnesc în regnul animal.

ULEIURI ETERICE

Uleiurile eterice sînt universal răspîndite în lumea vegetală. Ca aspect şi în privinţa solubilităţii ele se aseamănă cu gliceridele vegetale (uleiuri), de care se deosebesc însă fundamental prin compoziţia şi rolul lor fiziologic. Caracteristic pentru uleiurile eterice este conţinutul lor în substanţe volatile mirositoare şi proprietatea de a fi antrenabile cu vapori de apă.

PROPRIETĂŢI FIZICE. Proprietăţile fizice ale uleiurilor eterice sînt destul de diferite, datorită compoziţiei lor chimice variate şi complexe. De obicei ele sînt lichide mai mult sau mai puţin dense, cu miros aromat, incolore sau galbene pînă la brune. În unele cazuri se produce o cristalizare a unor componenţi principali, ceea ce determină o solidificare a uleiului eteric. Alteori se găsesc componenţi cristalizaţi sub formă de suspensie în uleiul eteric. În solvenţi organici uleiurile vegetale sînt mai uşor sau mai greu solubile.

Greutatea specifică a uleiurilor eterice variază de obicei între 0,80 şi 1,07, temperatura de fierbere între 150 şi 300°C şi indicele de refracţie între 1,45 şi 1,60. Alte constante fizice caracteristice sînt rotaţia specifică şi solubilitatea în alcool. Proprietăţile dielectrice pot servi de asemenea la caracterizarea multor uleiuri eterice (T. G. Kovalev şi V. V. Illarionov, 1932).

Constante fizice ale principalelor uleiuri eterice sînt date în tabela 46.

COMPOZIŢIE CHIMICĂ. Uleiurile eterice sînt amestecuri de numeroase substanţe organice aparţinînd unor clase diferite. Compoziţia variază cu natura plantei şi este dependentă şi de dezvoltarea plantei, de climă şi de sol. De multe ori se constată deosebiri în compoziţia uleiului eteric din diferitele organe ale aceleiaşi plante.

În diferitele uleiuri eterice se găsesc substanţe din următoarele clase : hidrocarburi alifatice saturate şi olefinice, hidrocarburi acetilenice şi compuşi acetilenici, hidrocarburi aromatice, terpenoide (terpeni şi derivaţi oxigenaţi : alcooli, cetone, acizi), tropolone, alcooli, aldehide, cetone, fenoli şi eteri fenolici, eteri, acizi organici, esteri, lactone, lignani, substanţe azotate, substanţe cu sulf. De multe ori se găsesc în acelaşi ulei eteric, peste 50 de substanţe diferite.

Componenţii principali ai celor mai multe uleiuri eterice sînt substanţe din grupul terpenoidelor.

Adeseori se găsesc în uleiurile eterice şi cantităţi mici de alte substanţe, ca gliceride şi componenţii lor, pigmenţi etc., ce sînt tratate la capitolele respective. Pe de altă parte există în diferite organe vegetale substanţe volatile sau antrenabile cu vapori de apă care se încadrează în grupele de substanţe enumerate mai sus, dar despre care nu se poate afirma cu certitudine dacă se găsesc în ţesuturile vegetale sub formă de uleiuri eterice sau nu. Pentru a evita pe cît posibil fracţionarea componenţilor organismelor vegetale ce aparţin aceleiaşi grupe aceste substanţe sînt tratate în cadrul uleiurilor eterice.

În cazuri mai rare unii componenţi normali ai uleiurilor eterice se găsesc în organele vegetale şi sub formă glicozidică, constituind agliconul unor glicozizi. Astfel cumarina se găseşte sub formă glicozidică în *Asperula odorata*, eugenolul în glicozidul geină din *Geum urbanum*, esterul metilic al acidului salicilic în glicozidul gaulterina din *Gaultheria procumbens* etc.

Substanţele componente ale uleiurilor eterice sînt prezentate după descrierea proprietăţilor generale ale răşinilor.

PROPRIETĂŢI CHIMICE. Fiind un amestec de numeroase substanţe de structură diferită, uleiurile eterice nu au proprietăţi chimice specifice, ci înglobează proprietăţile chimice ale diferitelor componente.

În unele cazuri uleiurile eterice prezintă reacţii acide din cauza prezenţei unor acizi liberi. Majoritatea uleiurilor eterice consumă alcalii în reacţii de neutralizare a acizilor liberi, de saponificare a esterilor şi de hidroliză a lactonelor. Indicele de aciditate (ind. ac.) şi de saponificare (ind. sap.) sînt caracteristicile chimice cele mai importante ale uleiurilor eterice. În practică se foloseşte pentru caracterizarea uleiurilor eterice pe lîngă indicele de aciditate, indicele „de esteri'' (ind. est.), care reprezintă diferenţa dintre indicele de saponificare şi cel de aciditate (ind. est. = ind. sap. – ind. ac.).

Întrucît proprietăţile chimice ale hidrocarburilor, alcoolilor, aldehidelor, cetonelor şi a majorităţii celorlalte grupe de substanţe întîlnite în uleiurile eterice sînt studiate de chimia organică, vor fi considerate în cadrul prezentării diferitelor componente ale uleiurilor eterice numai unele proprietăţi chimice îndeosebi ale terpenoidelor, care interesează din punct de vedere biochimic.

RĂŞINI, BALSAMURI ŞI COPALI

Răşinile sînt considerate de obicei ca produşi de excreţie ce apar în cantitate mai mare în părţile lemnoase ale plantelor, îndeosebi ale unor esenţe, ca de exemplu cele din familia Coniferelor. Răşinile se găsesc în ţesuturile vegetale în amestec cu cantităţi mai mici de uleiuri eterice. În interiorul ţesuturilor răşinile sînt semisolide.

Produşii asemănători răşinilor, caracterizaţi printr-un conţinut ridicat în uleiuri eterice (peste 40 %), lichizi sau semisolizi la temperatura camerei, poartă numele de balsamuri.

În contact cu aerul răşinile şi balsamurile se solidifică şi în unele cazuri cristalizează, aceasta din cauza pierderii prin volatilizare a majorităţii ueliurilor eterice. Ele suferă totodată transformări oxidative şi polimerizări ale unora dintre componenţii lor.

În afară de răşinile produse de plante în viaţă, numite răşini recente, se cunosc şi răşini fosile sau recent fosile, numite copali, ce se găsesc sub formă de depozite în sol, provenite din plante dispărute mai demult sau mai recent.

PROPRIETĂŢI FIZICE. Fiind amestecuri de substanţe, răşinile solide nu au puncte de topire nete, ci puncte de înmuiere. Încălzite peste punctul de înmuiere răşinile se transformă într-o masă transparentă vîscoasă şi cleioasă.

În apă răşinile sînt insolubile, în solvenţi organici se solvă parţial sau total, formînd adeseori soluţii coloidale. În urma evaporării solventului organic, răşinile rămîn sub formă de masă transparentă, sticloasă, relativ rezistentă la agenţi chimici.

Datorită conţinutului în substanţe optic active, răşinile prezintă activitate optică, ce se pierde sub acţiunea alcaliilor. Deoarece valoarea activității optice variază în limite largi la rășinile de aceeași proveniență, rotația nu constituie în general o caracteristică fizică mai importantă a rășinilor. Sînt considerate ca și caracteristici fizice care au valori mai constante: culoarea (galbenă pînă la brună), solubilitatea în solvenți organici, densitatea și punctul de înmuiere. În tabela 47 sînt date constante fizice pentru unele din principalele rășini, balsamuri și copali.

Multe rășini se caracterizează printr-un miros specific, de cele mai multe ori aromat, ce se datorește uleiurilor eterice, respectiv unor substanțe mirositoare însoțitoare (aldehidă benzoică, vanilină etc.).

COMPOZIȚIE CHIMICĂ. Rășinile sînt amestecuri de diferite substanțe organice, a căror natură și reprezentare cantitativă variază mult cu originea rășinii. Chiar la aceeași plantă se observă deosebiri cîteodată mari în compoziția chimică a rășinilor în funcție de dezvoltarea plantei, climă, sol etc. Din cauza complexității constituționale a rășinilor izolarea și caracterizarea tuturor componenților este o operație grea. Numeroase rășini conțin substanțe cu structură încă insuficient lămurită. Componenții chimici ai rășinilor cuprind următoarele grupe principale de substanțe:

Acizi organici, numiți acizi rezinici, printre care se găsesc în cantitate mai mare acizi de structură terpenoidă, ca acidul abietic, acidul levo- și dextropimaric etc.

Derivați hidroxilați, numiți rezinoli, în primul rînd alcooli aromatici superiori, fenoli și alcooli terpenoidici, care se găsesc în rășini liberi și sub formă de esteri cu acizii rezinici sau alți acizi. În unele rășini se găsesc și cetone terpenoidice.

Multe rășini conțin substanțe numite lignani, înrudite cu elementele structurale ale ligninelor.

În afară de aceasta se mai găsesc în rășini substanțe rezistente față de agenți chimici, în special față de acizi și baze, de constituție încă insuficient lămurită, numite rezene, cît și o serie de substanțe secundare, ca cetone, glicozizi, pigmenți, substanțe amare, enzime etc.

În unele rășini fosile a fost pusă în evidență existența unor radicali liberi (C. Lagercrantz și M. Yhland, 1962).

Deoarece rășinile se găsesc — după cum s-a arătat mai sus — întotdeauna în amestec cu uleiuri eterice, nu este de multe ori posibil să se stabilească dacă una sau alta din substanțele componente aparțin rășinii propriu-zise sau uleiului eteric.

Din punct de vedere practic rășinile pot fi considerate ca formate din componente cu puncte de fierbere foarte ridicate, constituite în primul rînd din acizi rezinici și din componente cu puncte de fierbere mai joase, formate în primul rînd din terpenoide. Cele două componente se separă prin distilare, reziduul topit constituind colofoniul, iar distilatul uleiul de terebentină (v. utilizări practice ale rășinilor).

Substanțele componente ale rășinilor sînt tratate pentru motivele arătate în introducere împreună cu cele ale uleiurilor eterice.

PROPRIETĂȚI CHIMICE. Ca și în cazul uleiurilor eterice, proprietățile chimice ale rășinilor sînt determinate de substanțele componente. Comportări chimice speciale ale unor componenţi principali vor fi arătate la descrierea acestora.

Principalele caracteristici chimice ale răşinilor sînt indicele de aciditate, de saponificare, care sînt indicate pentru principalele răşini în tabela 47, apoi indicele de iod, acetil, metil şi altele. Indicele de aciditate reprezintă cantitatea de KOH în mg consumată de către acizii din 1 g răşină, iar indicele de saponificare (totală) reprezintă mg KOH consumate prin saponificare fracţionată la rece a 1 g răşină în urma tratării succesive cu soluţie alcoolică şi apoasă de KOH.

COMPONENŢII ULEIURILOR ETERICE ŞI RĂŞINILOR

După cum s-a arătat mai sus, atît uleiurile eterice cît şi răşinile sînt amestecuri de numeroase substanţe dintre care multe sînt comune ambelor.

HIDROCARBURI ALIFATICE ŞI AROMATICE

În uleiurile eterice şi mai puţin in răşini, se găsesc unele hidrocarburi alifatice saturate şi olefinice, cît şi cîteva hidrocarburi aromatice. Principalele hidrocarburi din uleiuri eterice şi răşini sînt date în tabela 23.

În cantitate mai mare apar hidrocarburi parafinice superioare, sub formă de amestecuri, în unele uleiuri eterice îndeosebi în flori, cum este de exemplu uleiul de trandafiri. Uleiurile eterice cu conţinut ridicat în parafine se solidifică uşor. Unele organe ale plantelor îndeosebi fructele şi florile elimină etenă (etilenă), $CH_2{=}CH_2$ (R. Gane, 1937 ; R. C. Nelson 1939 ; J. B. Niedlerl şi M. V. Brenner, 1938 ; M. Spencer şi A. O. Olson, 1965). În timpul din urmă s-au executat determinări cantitative găsindu-se de exemplu că fructele tomatelor elimină în perioada de coacere 0,1—0,4 mg etenă pro kg/24 ore (P. J. Heinze şi C.C. Craft, 1954 ; G. R. Chandra şi M. Spencer, 1962), merele 0,3—0,45 mg, perele 0,87 mg pro kg/24 ore (F. Gerhardt, 1955), florile şi mugurii de *Chrysanthemum*, *Iris*, *Dianthus* etc. 1,25—15 mm^3 de floare sau mugur/24 ore (Phan-Chon-Tôn, 1956). S-a observat o eliminare de etenă şi la mucegaiuri (E. V. Miller şi colab., 1940 ; R. E. Young şi colab., 1951).

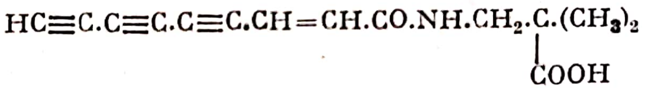
Alături de etenă merele elimină în cantitate mai mică şi acetilenă, propilenă, etan, propan, pentenă (2) şi hexenă (2) (D. F. Meigh, 1959 ; F. E. Huelin şi B. H. Benett, 1960).

ACETILENE. HIDROCARBURI ACETILENICE ŞI DERIVAŢI ACETILENICI. Deşi există unele indicaţii mai vechi asupra existenţei în plante a unor substanţe cu triplă legătură acetilenică, acetilenele apar ca grupă de substanţe naturale abia în biochimia vegetală a zilelor noastre. Se cunosc astăzi aproximativ 200 acetilene naturale.

Prima substanţă acetilenică cu structură precizată găsită în regnul vegetal a fost acidul gras acetilenic, numit acidul tariric (vol. I, p. 340), izolat şi cercetat de către A. Arnaux (1892). Mai tîrziu a fost găsit un ester acetilenic, numit esterul lachnofilic, în uleiul eteric de *Lachnophyllum gossipium*, de către W. W. Willjams, V. S. Smirnov și V. P. Goljmov (1935). Cercetări mai sistematice asupra substanțelor cu triplă legătură acetilenică din plante sînt inaugurate de N. A. Sörensen și I. Stern (1941), prin izolarea și studierea esterului matricaric din uleiul eteric de *Matricaria inodora* și a altor acetilene naturale.

Din cele cunoscute pînă în prezent rezultă că majoritatea compușilor acetilenici naturali sînt componenți ai uleiurilor eterice, în primul rînd din plante aparținînd familiilor *Compositelor* și *Umbelliferelor*. S-au mai găsit compuși acetilenici în fungii, bacterii și în mediile de cultură a unor microorganisme, formînd circa o treime din totalitatea acetilenelor naturale. O serie de acizi acetilenici sînt componenți ai gliceridelor din unele semințe; aceștia se găsesc descriși la capitolul asupra gliceridelor (vol. I, p. 340 u.).

Mai recent au fost găsite poliacetilene în mediile de cultură a microorganismelor *Aleurodiscus roseus* (R. C. Combie și colab., 1963) și *Clytocibe rhizophora* (E. R. H. Jones și colab., 1964). Din *Poria sinuosa* au fost izolați (R. C. Combie și colab., 1963) o serie de metaboliți poliacetilenici și anume alcooli, acizi și un N-acilderivat poliacetilenic al L-valinei corespunzător următoarei formule



$$HC\equiv C.C\equiv C.C\equiv C.CH=CH.CO.NH.CH_2.\underset{\underset{COOH}{|}}{C}.(CH_3)_2$$

În majoritatea cazurilor compușii acetilenici se găsesc în uleiurile eterice sau în țesuturile vegetale în cantitate mică sau foarte mică. În cantitate mai mare apare de exemplu esterul matricaric în *Solidago virga aurea* (0,8 %).

De multe ori se găsesc în organele unei plante mai mulți derivați acetilenici. Astfel în rădăcinile de *Chrysanthemum segetum* au fost găsite 13 acetilene diferite, unele conținînd sulf.

În timpul din urmă a fost executat un studiu sistematic asupra acetilenelor din diferite familii de plante de către F. Bohlmann și colab. (1958–1965), care a dus la izolarea și caracterizarea unui mare număr de acetilene naturale, dintre care principalele sînt prezentate în tabela nr. 23.

Numeroși compuși acetilenici naturali sînt poliacetilene și totodată și poliene, ce se autooxidează și se polimerizează ușor, ceea ce îngreunează izolarea lor în forma nativă și stabilirea constantelor fizice. Multe din aceste substanțe suferă de asemenea ușor rearanjări intramoleculare, îndeosebi în medii acide sau bazice.

Pentru identificarea și stabilirea structurii acetilenelor naturale au deosebită importanță proprietățile lor spectroscopice. Datorită triplelor și dublelor legături acetilenele naturale prezintă spectre de absorbție caracteristice atît în UV cît și în IR. Spectrele în IR oferă adeseori cea mai sigură metodă pentru stabilirea identității unui produs sintetic cu cel natural și deci pentru confirmarea structurii celui din urmă.

Ca exemplu al importanței determinărilor spectroscopice în stabilirea structurii acetilenelor naturale cităm cazul nemotinei (v. tabela 24), a

Tabela

Principalele hidrocarburi alifatice și aromatice din

Denumirea substanței	Formula chimică
Hidrocarburi alifatice *Parafinice* Amestecuri de parafine	C_nH_{2n+2}
n-Heptan (abietină)	$CH_3(CH_2)_5.CH_3$
n-Nonan	$CH_3.(CH_2)_7.CH_3$
n-Undecan (n-hendecan)	$CH_3.(CH_2)_9CH_3$
n-Pentadecan	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
n-Docosan	$CH_3.(CH_2)_{20}.CH_3$
n-Tricosan	$CH_3.(CH_2)_{21}.CH_3$
n-Tetracosan	$CH_3(CH_2)_{22}.CH_3$
n-Pentacosan	$CH_3(CH_2)_{23}.CH_3$
n-Hexacosan	$CH_3(CH_2)_{24}.CH_3$
n-Heptacosan	$CH_3(CH_2)_{25}CH_3$
n-Octacosan	$CH_3(CH_2)_{26}.CH_3$

23

uleiuri eterice şi răşini (în ordinea gr. mol. crescînde)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	îndeosebi în uleiuri eterice din flori	E. Gildemeister (1920)
p.f. 98,5—99 °C d_4^{20} 0,684	răşini şi uleiuri de terebentină din *Pinus* sp.	W. Wenzel (1872); S. M. Gordon (1928); A. J. Haagen-Smit şi colab. (1948); P. M. Ilov şi N. T. Mirov (1953)
p.f. 150,8 °C	ulei eteric de *Sorothra gentianoides* şi *Pittosporum eugenioides*, răşină de *Pinus terreeyana*	M. T. Bogert şi S. J. Marion (1933); A. J. Haagen Smit şi colab. (1948); C. L. Carter şi W. V. Heazlewood (1949)
p.f. 195,8°C d_4^{20} 0,740	ulei de terebentină din *Pinus* sp.	A. J. Haagen-Smit şi colab. (1947); P. M. Ilov şi N. T. Mirov (1953)
p.f. 264—265 °C	ulei eteric de *Kaempforia galanga* şi *Hedychium spicatum* (rădăcini)	M. Nakao şi C. Shibuye (1925)
p.t. 44,5—44,9 °C	ulei eteric de *Rhamnus purshianus*	A. Jermstad (1930)
p.t. 47,2—47,4 °C	ulei eteric de *Geranium macrorhizum*, *Sambucus nigra* şi *Nothopanax simplex*	P. Rovesti (1927); J. Murray şi B. G. Stanley (1952)
p.t. 51—51,3°C	ulei eteric de *Chrysanthemum indicum*	T. Tsumaki şi colab. (1952)
p.t. 53—54 °C	ulei eteric de *Populus trichocarpa*, *Citrus aurantium sinensis* şi altele	A. Goris şi H. Canal (1936) M. B. Matlack (1940)
p.t. 56,4—56,6 °C	ulei eteric de *Chrysanthemum indicum*	T. Tsumaki şi colab. (1952)
p.t. 59—59,1°C	numeroase uleiuri eterice şi răşini, *Bacopa monnieri*	W. Karrer (1958); I. Brown şi M. Martin-Smith (1960)
p.t. 61—62 °C	ulei eteric de *Tilia europaea*, *Antennaria dioica*, *Malva rotundifolia* şi *Rosa* sp., *Bacopa monnieri*	T. Klobb şi colab. (1910); G. D. Curts şi L. E. Harris (1949); D. Ivanov şi colab. (1956); J. Brown şi M. Martin-Smith (1960)

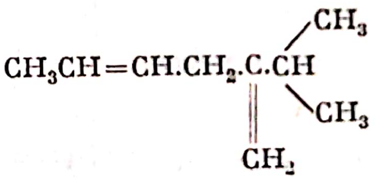
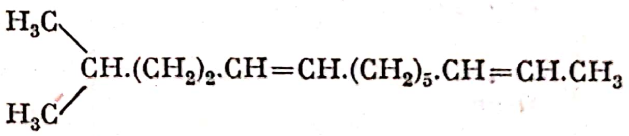
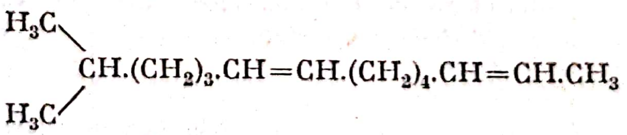
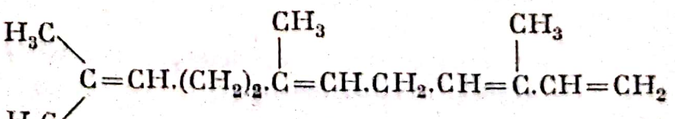
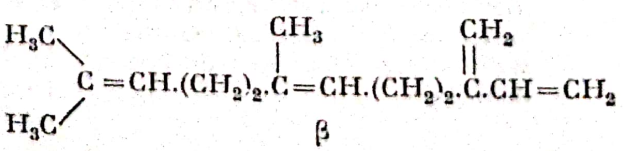
Denumirea substanței	Formula chimică
n-Nonacosan	$CH_3(CH_2)_{27}.CH_3$
n-Triacontan	$CH_3(CH_2)_{28}.CH_3$
Olefine	
Butenă—(1) (butilenă-1)	$CH_3CH_2CH=CH_2$
Octenă—(1) (octilenă—1)	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$
Nonenă—(1) (nonilenă-1)	$CH_3(CH_2)_6CH=CH_2$
Dialil	$CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH=CH_2$
2-Metil-3-metilen-heptenă-(5)	 $CH_3CH=CH.CH_2.\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}.CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$
2-Metil-tetradeca-5,12-dienă	 ${}^{H_3C}_{H_3C}{>}CH.(CH_2)_2.CH=CH.(CH_2)_5.CH=CH.CH_3$
2-Metil-tetradeca-6,12-dienă	 ${}^{H_3C}_{H_3C}{>}CH.(CH_2)_3.CH=CH.(CH_2)_4.CH=CH.CH_3$
α- şi β-Farnesen	 ${}^{H_3C}_{H_3C}{>}C=CH.(CH_2)_2.\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}=CH.CH_2.CH=\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}.CH=CH_2$ α  ${}^{H_3C}_{H_3C}{>}C=CH.(CH_2)_2.\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}=CH.(CH_2)_2.\overset{\overset{CH_2}{\|}}{C}.CH=CH_2$ β

Tabela 23 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 63,4—63,7 °C	rășina de *Cannabis indica*, alte rășini, frunzele de *Musa sapientium*	T. B. Wood și colab. (1896); V. Carelli și colab. (1955)
p.t. 65,5—66,5 °C	numeroase uleiuri eterice	W. Karrer (1958)
p.f. —6,5 °C d_4^{20} 0,626 (la p.f.)	ulei eteric de *Diplotaxis tenuifolia* (*Cruciferae*)	Ch. Pottiez (1922)
p.f. 122,5 °C d_4^{20} 0,716	uleiuri eterice de *Rutaceae* și *Burseraceae*	H. E. Burgess și Th. H. Page (1904); M. T. Bogert și S. J. Marion (1933)
p.f. 139,5 °C d_4^{20} 0,743	uleiul de linaloe	G. Klein (1932)
p.f. 59,5 °C	ulei eteric de *Ormenis multicaulis*	R. Dolon și colab. (1952)
—	Ulei eteric de *Salvia officinalis*	C. H. Brieskorn și S. Dalferth (1964)
p.f. 258—260°C ”	rădăcinile din *Echinacea angustifolia*	F. Bischoff (1924) E. L. Wood (1931)
p.f. 129—133 °C	ulei eteric de *Humulus lupulus*, *Matricaria chamomilla* și *inodora*, *Populus balsamifera*, *Zingiber officinale*	F. Sorm și colab. (1951—1953); V. Herout și colab. (1953); K. St. Baalsrud și colab. (1952).

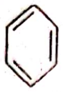
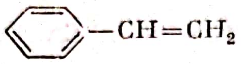
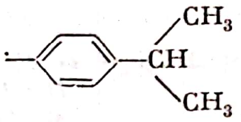
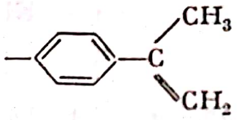
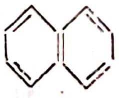
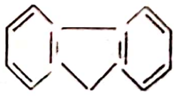
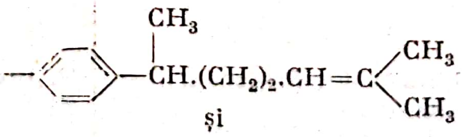
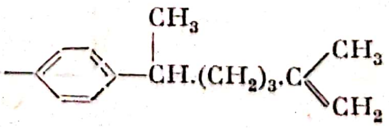
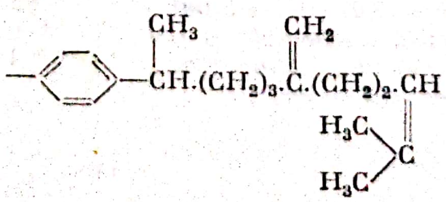
Denumirea substanței	Formula chimică
Hidrocarburi aromatice	
Benzen	
Stiren (stirol, vinil-benzen)	
Cimen (1-metil-4-izopropil-benzen)	
1-Metil-4-izopropenil-benzen	
Naftalină	
Sequojen (izomer cu fluoren)	$C_{13}H_{10}$ sequojen  fluoren
1-α-Curcumen	 CH₃ CH.(CH₂)₂.CH=C CH₃ CH₃ și  CH₃ CH.(CH₂)₃.C CH₃ CH₂
2-Metil-6-metilen-10-p-tolil-2-undecen	 CH₃ CH₂ CH.(CH₂)₃.C.(CH₂)₂.CH H₃C C H₃C

Tabela 23 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 80,1 °C d_{20}0,87896	rășina de benzoe	G. Klein (1932)
p.f. 145—146 °C d_4^{20} 0,903 n_D^{20} 1,5416	rășini și uleiuri eterice de *Liliaceae, Hamaelidaceae, Leguminoase* și *Pinaceae*	E. Simon (1839); Schimmel (1898); G. Klein (1932); E. F. Kurth și E. C. Sherard (1932)
p.f. 175— 176°C d^{15}0,860—0,863 n^{20}1,48989—1,4917	numeroase uleiuri eterice	Ch. Gerhardt și A. Cahours (1841); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)
p.f. 186—189°C	ulei eteric din hașiș egiptean	J. L. Simonsen și A. R. Todd (1942)
p.t. 80,3 °C p.f. 218 °C	uleiuri eterice de *Iridaceae, Hamamelidaceae, Myrtaceae, Compositae*	H. v. Soden și V. Rohjan (1902); E. Gauenther (1949)
p.t. 105 °C p.f. 290—300°C	ulei eteric de *Sequoia gigantea*	E. Klein (1932)
p.f. 137 °C $[\alpha]_D^{20}$ —22,9 °	ulei eteric de *Curcuma aromatica* (rădăcini)	R. S. Rao și colab. (1927); F. D. Carter și colab. (1939/40)
$[\alpha]_D^{20}$ —19,2 °	ulei eteric de *Artemisia absinthium*	F. Sorm și colab. (1953)

Tabela

Principalele acetilene din uleiuri

Formula chimică	Denumirea substanţei
Hidrocarburi acetilenice *C_{12}* $C_6H_5CH_2-CH=CHC\equiv CCH_3$ şi $C_6H_5-CH_2-(C\equiv C)_2-CH_3$	Agropirenă (capilenă) şi „vechia agropirenă"
$CH_3CH=CH(C\equiv C)_3CH=CHCH_3$	Centaurină
$CH_2=CH(C\equiv C)_4CH=CH_2$	
C_{13} $CH_3CH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2CH_2CH_3$	Aetusină
$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2CH=CH_2$ (trans total)	
$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2C_6H_5$	
$CH_3CH=CH(C\equiv C)_3CH=CHCH=CH_2$ (2–3–cis)	
$H_3C(C\equiv C)_3CH=CHCH=CHCH=CH_2$	
$CH_3(C\equiv C)_3C_6H_5$	
$CH_3CH=CH(C\equiv C)_4CH=CH_2$ (cis şi trans)	Centaur „3915"
$CH_3(C\equiv C)_5CH=CH_2$	

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{16}$140 – 143 °C	*Artemisia capillaris, Agropyrum repens, Triticum repens*	W. Treibs (1947); R. Haroda (1954); J. Cymerman-Craig și colab. (1959); Goljimov și Afasanev (1957)
	Centaurea dif. var. *Artemisia vulgaris, Matricaria vulgaris* (flori), *Erigeron canadense* (rădăcini)	N. Löfgren (1949); K. Stavholt și N. A. Sörensen (1950)
cristale la – 15 °C	*Coreopsis* sp., *Carthamus lanatus, Cnicus benedictus, Silybum marianum*	J. S. Sörensen și N. A. Sörensen (1954)
	Aethusa cynapium	F. Bohlmann și colab. (1960)
	Coreopsis dif. var. (frunze, tulpine)	D. Holme și N. A. Sörensen (1954); F. Bohlmann și H. I. Mannhardt (1955);
p.t. 55 – 56 °C	*Coreopsis grandiflora, saxicola* și *lanceolata* (flori)	I. S. Sörensen și N. A. Sörensen (1954, 1958)
	,,	,,
p.t. 91 – 94°C	*Achillea ptarmica*	F. Bohlmann și colab. (1962)
	Bidens ferulaefolia (rădăcini)	,, S. L. Jensen și N. A. Sörensen (1961)
	Carthamus lantanus, Cnicus benedictus, Silybium mariamun, Helipterum dif. specii, *Centaurea cyanus, Achillea ptarmica*	E.R.H. Jones și colab. (1958); F. Bohlmann și colab. (1958)
	Helipterum dif. specii	I. S. Sörensen și colab. (1954)

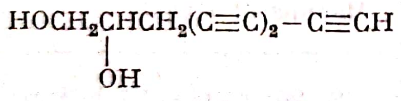
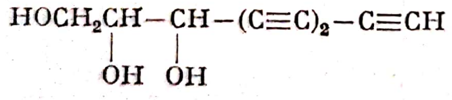
Formula chimică	Denumirea substanței
C_{17} $CH_3CH{=}CH(C\equiv C)_2(CH{=}CH)_2(CH_2)_4CH{=}CH_2$	Centaur X_4
$CH_3(C\equiv C)_3(CH{=}CH)_2(CH_2)_4CH{=}CH_2$	Centaur X_3
$C_6H_5(C\equiv C)_3(CH{=}CH)_2CH_3$	
C_{19} $R_1CH{=}CH.C\equiv C.C\equiv C.CH{=}CH.CH{=}CH.R_2$ R_1 și R_2 = $C_7H_{14}(OCOCH_3)_2$	Centaur Z
Alcooli acetilenici	
C_9 $HOCH_2-CH_2-CH{=}C{=}CH-C\equiv C-C\equiv CH$	Marasmina
$HOCH_2CH{=}CH-(C\equiv C)_2-C\equiv CH$	
 $HOCH_2\underset{OH}{CH}CH_2(C\equiv C)_2-C\equiv CH$	Biformină
 $HOCH_2\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-(C\equiv C)_2-C\equiv CH$	
C_{10} $HOCH_2CH{=}CH-(C\equiv C)_2-CH{=}CH-CH_3$ (trans-trans)	Matricarianol
$HOCH_2-CH{=}CH-(C\equiv C)_3-CH_3$	
$HOCH_2.CH{=}CH.C\equiv C(CH{=}CH)_2.CH_3$ (al-trans)	

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Centaurea cyanus	F. Bohlmann și colab. (1958)
	,,	,,
cristale la –70°C	*Coreopsis* sp.	J. S. Sörensen și N. A. Sörensen (1954)
p.t. 33 °C	rădăcinile de *Centaurea montana*	N. Löfgren și L. Johansson (1963)
	mediile de cultură de *Marasmius ramealis*	G. Bendz (1959)
	microorganisme	F. Bohlmann și colab. (1960/61)
	Polyporus biformis, Coprinus quadrifidus	E.R.H. Jones și colab. (1963)
	microorganisme	F. Bohlmann și colab. (1960/61)
p.t. 97–99°C (al-trans)	*Leptoporus kymantodes, Erigeron khorassanicus, Aster tripolium, Grindelia* sp., *Polyporus anthracophilus, P. guttulatus*	N. A. Sörensen și colab. (1952, 1954/55); J. D. Du'Lock și colab. (1955); E.R.H. Jones și colab. (1957, 1960)
	Pleurotus ulmarius	E.R.H. Johnes și colab. (1957, 1960)
p.t. 56 °C Ester acetic : p.t. 62,5 °C	Grindelia robusta	F. Bohlmann și colab. (1965)

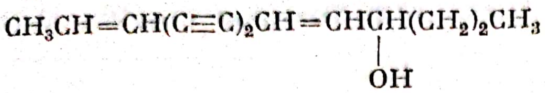
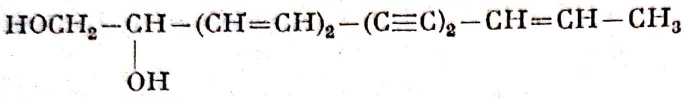
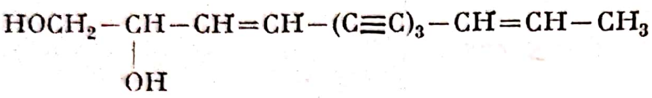
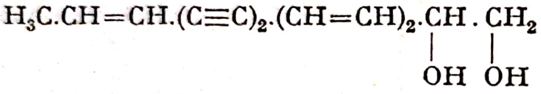
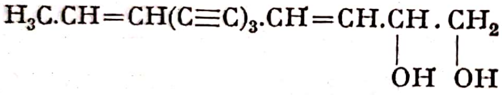
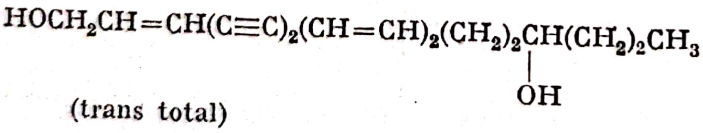
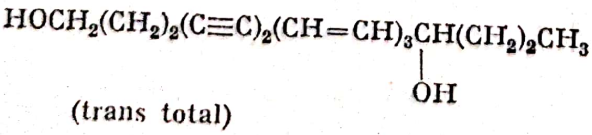
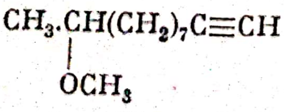
Formula chimică	Denumirea substanței
C$_{13}$  $CH_3CH=CH(C\equiv C)_2CH=CH\underset{\overset{|}{OH}}{C}H(CH_2)_2CH_3$	**Aetusanol A**
$HOCH_2CH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2CH_2CH_3$	Aetusanol B
 $HOCH_2-\underset{\overset{|}{OH}}{CH}-(CH=CH)_2-(C\equiv C)_2-CH=CH-CH_3$	
 $HOCH_2-\underset{\overset{|}{OH}}{CH}-CH=CH-(C\equiv C)_3-CH=CH-CH_3$	
 $H_3C.CH=CH.(C\equiv C)_2.(CH=CH)_2.\underset{\overset{|}{OH}}{CH}.\underset{\overset{|}{OH}}{CH_2}$	
 $H_3C.CH=CH(C\equiv C)_3.CH=CH.\underset{\overset{|}{OH}}{CH}.\underset{\overset{|}{OH}}{CH_2}$	
C$_{17}$ $HOCH_2(CH_2)_2(C\equiv C)_2(CH=CH)_3(CH_2)_3CH_3$	Cicutol
$HOCH_2CH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2(CH_2)_5CH_3$	Oenantetol
 $HOCH_2CH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2(CH_2)_2\underset{\overset{|}{OH}}{CH}(CH_2)_2CH_3$ (trans total)	Oenantotoxină
 $HOCH_2(CH_2)_2(C\equiv C)_2(CH=CH)_3\underset{\overset{|}{OH}}{CH}(CH_2)_2CH_3$ (trans total)	Cicutoxină
Eteri acetilenici *C*$_{12}$  $CH_3.\underset{\overset{|}{OCH_3}}{CH}(CH_2)_7C\equiv CH$	

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Aethusa cynapium ”	F. Bohlmann şi colab. (1960) ”
	Centaurea ruthenica	F. Bohlmann şi colab. (1960/61)
	”	”
p.t. 108–112°C	”	F. Bohlmann şi colab. (1961)
p.t. 127–128°C $[\alpha]_D^{23}$ +30,8° (metanol)	”	”
p.t. 66 °C	*Cicuta virosa*	E.G.C. Clarke şi colab. (1949); E.F.L.J. Anet şi colab. (1953)
p.t. 71 °C $[\alpha]_D^{36}=0$	*Oenanthe crocata* (rădăcini)	E.F.L.J. Anet şi colab. (1953)
p.t. 87 °C $[\alpha]_D^{36}=+30,5°$	”	”
p.t. 54 °C $[\alpha]_D^{36}=-14,5$	*Cicuta virosa*	C. A. Jacobson (1915); E.F.L. J. Anet şi colab. (1953); B. E. Hill şi colab. (1955)
d_D^{20} 0,8424 n_D^{20} 1,4400	ulei eteric din frunzele de *Litsea odorifera*	W. S. Matthews şi colab. (1963)

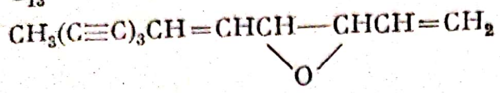
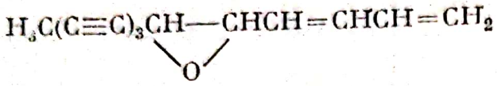
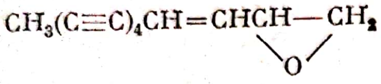
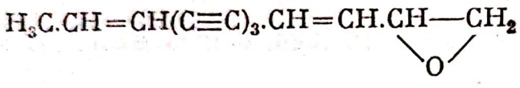
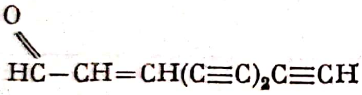
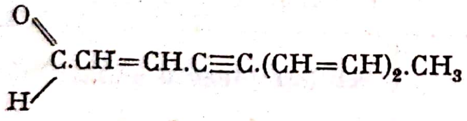
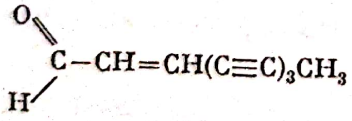
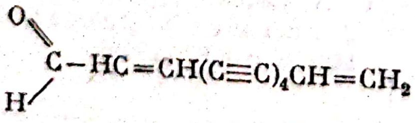
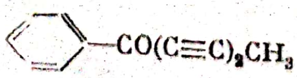
Formula chimică	Denumirea substanței
Epoxizi acetilenici	
C_{13}  $CH_3(C\equiv C)_3CH=CHCH\overset{}{\underset{O}{—}}CHCH=CH_2$	Pontica epoxid
 $H_3C(C\equiv C)_3CH\underset{O}{—}CHCH=CHCH=CH_2$	Cotaepoxid
 $CH_3(C\equiv C)_4CH=CHCH\underset{O}{—}CH_2$	
 $H_3C.CH=CH(C\equiv C)_3.CH=CH.CH\underset{O}{—}CH_2$	
Aldehide acetilenice	
C_9  $\overset{O}{\overset{\Vert}{HC}}-CH=CH(C\equiv C)_2C\equiv CH$	
C_{10}  $\overset{O}{\underset{H}{C}}.CH=CH.C\equiv C.(CH=CH)_2.CH_3$	
 $\overset{O}{\underset{H}{C}}-CH=CH(C\equiv C)_3CH_3$	
C_{13}  $\overset{O}{\underset{H}{C}}-HC=CH(C\equiv C)_4CH=CH_2$	
Cetone și hidroxicetone acetilenice	
C_{10} 	Capilină

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 66 °C	*Artemisia pontica* și alte sp., *Achillea ptarmica* și *Atrata clusiana*	F. Bohlmann și colab. (1960); E. Hemmer și colab. (1961)
p.t. 138 °C	*Achillea ptarmica*; *Anthemis cota*	F. Bohlmann și colab. (1962/63)
p.t. 95,5–97°C $[\alpha]_D^{21}$ +75,1 ° (cloroform)	*Centaurea ruthenica*	F. Bohlmann și colab. (1960/61)
	,,	,,
	microorganisme	,,
p.t. 54 °C	*Grindelia robusta*	F. Bohlmann și colab. (1965)
	Pleurotus panaeolum	E.R.H. Jones și colab. (1957, 1960)
—	*Bidens leucanthus*	F. Bohlmann și colab. (1962)
p.t. 81 °C	*Artemisia capillaris*	K. Imai și colab. (1956)

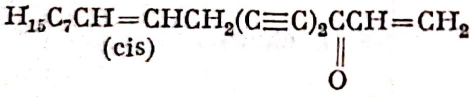
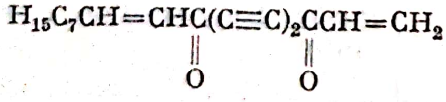
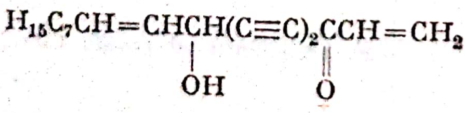
Formula chimică	Denumirea substanței
C_{12} $C_6H_5.CO.C{\equiv}C.CH{=}CH.CH_3$ (cis și trans)	
C_{14} $CH_3CH_2CO(CH_2)_2CH{=}CH(C{\equiv}C)_3CH_3$ (6—7 trans)	
$CH_3CH{=}CH(C{\equiv}C)_2CH{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	
C_{16} $H_3C(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_2.CH_2.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$	
C_{17} $CH_3CH{=}CH(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_2(CH_2)_2CO(CH_2)_2CH_3$	Oenantetonă
 $\underset{(cis)}{H_{15}C_7CH{=}CHCH_2}(C{\equiv}C)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}CH{=}CH_2$	Falcarinonă
 $H_{15}C_7CH{=}CH\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}(C{\equiv}C)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}CH{=}CH_2$	Falcarindionă
 $H_{15}C_7CH{=}CH\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}(C{\equiv}C)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}CH{=}CH_2$	Falcarinolonă
$H_2C{=}CH(CH_2)_5CH{=}CHCH_2(C{\equiv}C)_2CO.CH{=}CH_2$ (cis)	Dehidrofalcarinonă

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
cis p.t. 42,5°C trans —	rădăcinile de *Chrysantemum segetum*	F. Bohlmann și colab. (1963)
p.t. 57,5°C	*Artemisia vulgaris* (rădăcini)	K. Stavholt și N. A. Sörensen (1950)
p.t. 61 °C	*Anthemis carpatica*	F. Bohlmann și colab. (1963)
—	*Chrysanthemum leucanthemum*	F. Bohlmann și colab. (1961)
p.t. 46 °C	*Cicuta virosa, Oenanthe crocata* (rădăcini)	E.G.C. Clarke și colab. (1949); E.F.L.J. Anet și colab. (1953)
ulei nestabil	*Falcaria vulgaris*	F. Bohlmann și colab. (1960/61)
ulei nestabil	*Carum carvi*	,,
ulei nestabil	,,	,,
	Artemisia campestris	F. Bohlmann și colab. (1962)

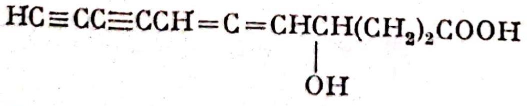
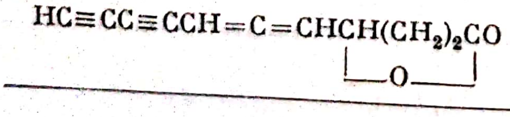
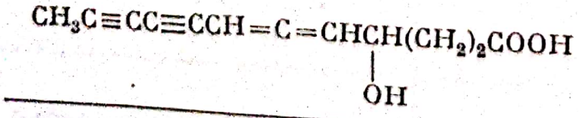
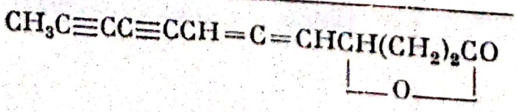
Formula chimică	Denumirea substanţei
Acizi, hidroxiacizi şi lactone acetilenice	
C_9 $CH\equiv C-C\equiv C-CH=CH-CH_2CH_2-COOH$	Drosofilină E
C_{10} $HOOCCH=CH(C\equiv C)_2CH=CH-COOH$	
$CH_3(C\equiv C)_3CH=CHCOOH$	
$HOOC(C\equiv C)_3CH_2CH_2COOH$	
$HOCH_2(C\equiv C)_3CH=CHCOOH$	Diatretină III
C_{11} $CH\equiv C(CH_2)_8\ COOH$	Acid 11-undecinoic
$CH_2=C=CH(C\equiv C)_2CH=CHCH_2COOH$	Drosofilină D
$CH\equiv CCH_2(C\equiv C)_2CH=CHCH_2COOH$	Drosofilină C
$HOOC(CH_2)_3\cdot(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	
 $HC\equiv CC\equiv CCH=C=CH\underset{OH}{\underset{\mid}{C}}H(CH_2)_2COOH$	Acid nemotinic
 $HC\equiv CC\equiv CCH=C=CH\underbrace{CH(CH_2)_2CO}_{O}$	Nemotină (lactona ac. nemotinic)
C_{12}  $CH_3C\equiv CC\equiv CCH=C=CH\underset{OH}{\underset{\mid}{C}}H(CH_2)_2COOH$	Acid odisic
 $CH_3C\equiv CC\equiv CCH=C=CH\underbrace{CH(CH_2)_2CO}_{O}$	Odisină (lactona ac. odisic)

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Drosophila subatrata	E.R.H. Jones şi colab. (1957, 1960)
	medii de cultură de *Polyporus anthracophilus*	I.D.Bu'Lock şi colab. (1955)
	Pleurotus ulmarius	E.R.H. Jones şi colab. (1960)
	Merulius lacrymans	,,
	Clitocybe diatrita, *Tricholoma panaeolum*, *Pleurotus ulmarius*	M. Anchel (1959); E.R.H. Jones şi colab. (1957, 1960)
	miceliul de *Rhodotorula glutinis* var. *lusitanica*	N. Prista (1955)
	Drosophila subatrata	E.R.H. Jones şi colab. (1957, 1960)
	,,	,,
	,,	,,
$[\alpha]_D^{17}$ +320° (alcool)	*Porio corticola* şi *tenuis*	M. Anchel şi colab. (1950); F. Kavanagh şi colab. (1950); J.D.Bu'Lock şi colab. (1955)
	,,	,,
$[\alpha]_D^{20}$ +300°	mediile de cultură de *Basidomyceles*	J. D. Bu'Lock şi colab. (1957)
$[\alpha]_D^{20}$ +360°	,,	,,

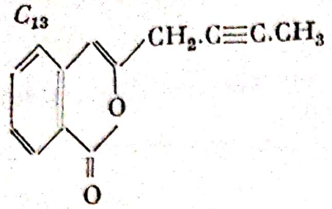
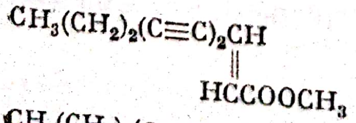
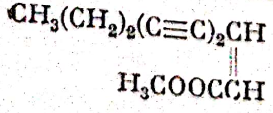
Formula chimică	Denumirea substanței
C_{13} 	
$HC\equiv CC\equiv CCH=C=CH(CH=CH)_2CH_2COOH$	Micomicină
C_{18} $CH_3(CH_2)_5CH=CHC\equiv C(CH_2)_7COOH$	Acid ximeninic
$CH_2=CH(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_7COOH$	Acid isanic (Acid eritrogenic)
$CH_3(CH_2)_3CH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_7COOH$	
$CH_2=CH(CH_2)_2CH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_7COOH$	Acid bolecic
$CH_3(CH_2)_5CH=CHC\equiv CCHOH(CH_2)_6COOH$	
$CH_3(CH_2)_2CH=CH(C\equiv C)_2CH_2CHOH(CH_2)_6COOH$	Acid isanolic
$CH_2=CH(CH_2)_2CH=CH(C\equiv C)_2CHOH(CH_2)_6COOH$	Acid goric
C_{19} $CH_3(CH_2)_{10}C\equiv C(CH_2)_3CH(COOH)_2$	Acid taririnic
Esteri și hidroxiesteri acetilenici C_{11}  $CH_3(CH_2)_2(C\equiv C)_2CH=HCCOOCH_3$ (trans)  $CH_3(CH_2)_2(C\equiv C)_2CH=CCOOCH_3H$ (cis)	Ester lachnofilic

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 124 °C	*Artemisia dracunculus*	F. Bohlmann şi K. M. Kleine (1962)
	Norcardia acidophilus	E. D. Johnson şi K. L. Burdon (1947)
	Ximenia sp.	S. P. Ligthelm şi H. M. Schwarz (1950); L. Crombie şi Jacklin (1957)
	Ongokea	Herbert (1896); Castille (1936); Black şi Steger (1953)
	Exocarpus	Hatt şi colab. (1959)
	Ongokea	Castille (1939)
	Ximenia sp.	S. P. Ligthelm (1954)
	Ongokea	Kaufmann şi colab. (1937); I. P. Riley (1951); Black şi Steger (1951)
	Ongokea	Kaufmann şi colab. (1937); I. P. Riley (1951)
	Picramia tariri	Arnaud (1892); P. B. Lumb şi J. C. Smith (1952)
p.t. 19 °C	rădăcinile de *Bellis perennis*	D. Holme şi N. A. Sörensen (1954);
p.t. 32–33 °C	*Lachnophyllum gossipium*, *Bellis perenis* (rădăcini)	W. W. Willjams şi colab. (1935); N. A. Sörensen şi colab. (1954)

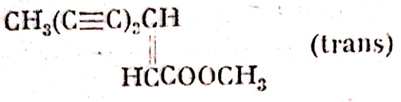
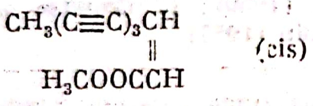
Formula chimică	Denumirea substanței
$CH_3CH{=}CH(C{\equiv}C)_2(CH_2)_2COOCH_3$	Ester 8-cis α,β-dihidro-matricaric
$\underset{\text{(cis)}}{CH_3CH{=}CH}(C{\equiv}C)_2\underset{\text{(cis)}}{CH{=}CHCOOCH_3}$	Ester matricaric a) 2–3 cis, 8–9 cis b) 2–3 trans 8–9 cis c) 2–3 trans 8–9 trans
 $\begin{array}{l} CH_3(C{\equiv}C)_2CH \\ \qquad\qquad \Vert \\ \qquad\quad HCCOOCH_3 \end{array}$ (trans)	Ester trans-dehidromatricaric
 $\begin{array}{l} CH_3(C{\equiv}C)_3CH \\ \qquad\qquad \Vert \\ \quad H_3COOCCH \end{array}$ (cis)	Ester cis-dehidromatricaric
$HOCH_2(CH_2)_2(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCOOCH_3$	
C_{12} $CH_3CH{=}CHC{\equiv}C(CH{=}CH)_2CH_2OCOCH_3$ (4 cis)	
$CH_3CH{=}CH(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCH_2\ COOCH_3$ (2–3, 8–9 trans)	
$CH_3OOC(CH_2)_2(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCOOCH_3$	
$CH_3OOCCH{=}CH(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCOOCH_3$	
C_{15} $C_6H_5(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCH_2COOCH_3$ (5–6 trans)	
$C_6H_5(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCH_2OCOCH_3$ (trans)	
$H_3C(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_3CH_2CH_2OCOCH_3$	Ester chamomilic

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Compositae	N. A. Sörensen și colab. (1951, 1954)
a) p.t. 37 °C b) p.t. 2 °C	*Matricaria inodora, Erigeron glamus* și *montevidensis, Arnellus strigosus, Bellis perennis, Solidago virga urea, Polyporus anthracophilus*	N. A. Sörensen și colab. (1941, 1950, 1952, 1954); E.R.H. Jones și colab. (1960)
p.t. 105,5 °C	*Matricaria inodora* și *oreadis* (rădăcini), *Chrysanthemum caucasicum, Artemisia lavandulaefolia*	N. A. Sörensen și colab. (1950, 1954)
p.t. 113 °C	*Artemisia vulgaris, Erigeron canadensis*	N. A. Sörensen și colab. (1951, 1954)
	Polyporus anthracophilus	E.R.H. Jones și colab. (1957, 1960)
	Brachycome	D. Holme și N. A. Sörensen (1954, 1959)
	Aster tripoleum, Grindelia stricta și *arenicola*	N. A. Sörensen și colab. (1951, 1954)
	Polyporus anthracophilus	E.R.H. Jones și colab. (1957, 1960)
	,,	,,
p.t. 45–46 °C	*Coreopsis* dif. specii	I. S. Sörensen și N. A. Sörensen (1954); T. Bruun și colab. (1954)
	Coreopsis	D. Holme și N. A. Sörensen (1954, 1959)
p.t. 65–66,5°C	*Matricaria discoidea*	F. Bohlmann și colab. (1960)

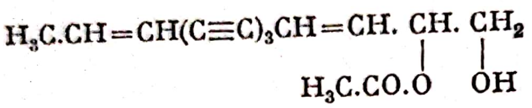
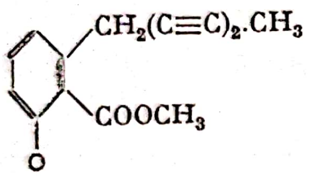
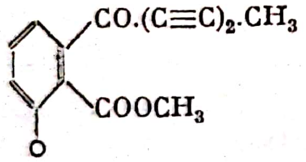
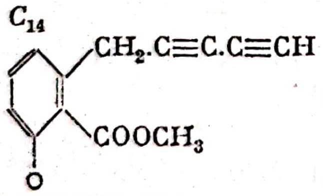
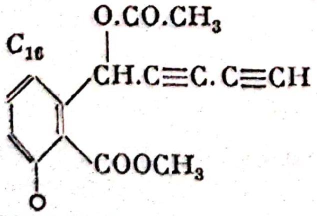
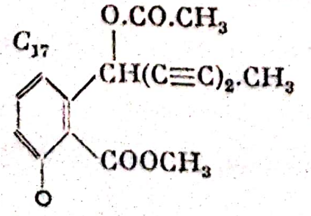
Formula chimică	Denumirea substanţei
$CH_2{=}CHCH{=}CH(C{\equiv}C)_3CH{=}CHCH_2COOCH_3$ (3—4 cis, 11—12 trans)	
$CH_2{=}CHCH{=}CH(C{\equiv}C)_3CH{=}CHCH_2OCOCH_3$ (11—12 cis)	
$CH_2{=}CH(C{\equiv}C)_4CH{=}CHCH_2\ OCOCH_3$ (trans)	
 $H_3C.CH{=}CH(C{\equiv}C)_3CH{=}CH.\underset{H_3C.CO.O}{CH}.\underset{OH}{CH_2}$	
	Frutescină
	Frutescinonă
	Demetil-frutescină
	Demetil-frutescinol-acetat
	Frutescinol-acetat

Tabela 24 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. −15 °C (ulei)	*Carlina acaulis* şi *vulgaris*	J. St. Sörensen şi N. A. Sörensen (1954); F. Bohlmann şi E. Inhoffen (1956)
	Carlina	D. Holme şi N. A. Sörensen (1954, 1959)
	Careopsis	,,
p.t. 86°C $[\alpha]_D^{21} + 39°$ (cloroform)	*Centaurea ruthenica*	F. Bohlmann şi colab. (1961)
p.t. 67 °C	*Chrysantemum frutescens*	F. Bohlmann şi K. M. Kleine (1962)
p.t. 121°C	,,	,,
p.t. 68,5 °C	,,	,,
p.t. 78 °C	,,	,,
p.t. 52 °C	,,	,,

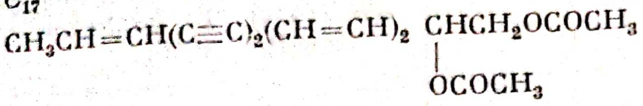
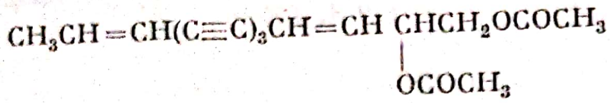
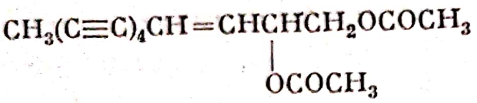
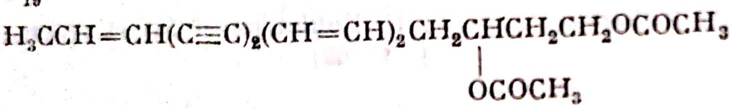
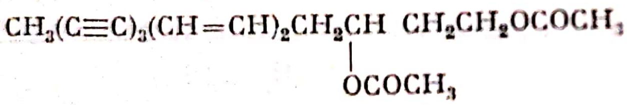
Formula chimică	Denumirea substanței
C_{17}  $CH_3CH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2\ \underset{\overset{\vert}{OCOCH_3}}{CH}CH_2OCOCH_3$	
 $CH_3CH=CH(C\equiv C)_3CH=CH\ \underset{\overset{\vert}{OCOCH_3}}{CH}CH_2OCOCH_3$	
 $CH_3(C\equiv C)_4CH=CH\underset{\overset{\vert}{OCOCH_3}}{CH}CH_2OCOCH_3$	
C_{19}  $H_3CCH=CH(C\equiv C)_2(CH=CH)_2CH_2\underset{\overset{\vert}{OCOCH_3}}{CH}CH_2CH_2OCOCH_3$	
 $CH_3(C\equiv C)_3(CH=CH)_2CH_2\underset{\overset{\vert}{OCOCH_3}}{CH}\ CH_2CH_2OCOCH_3$	Centaur X_1 (?)
Amide acetilenice *C_8* $H_2NCO(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	Diatretină I
$H_2NCO(C\equiv C)_3CH_2OH$	Agrocibină
C_{14} $CH_3(C\equiv C)_3CH=CHCONHCH_2\ CH(CH_3)_2$ (trans)	
C_{17} $(CH_3)_2CHCONH(CH=CH)_2(CH_2)_2(C\equiv C)_2(CH_2)_2CH_3$ (trans total)	Anacidină
$(CH_3)_2CHCONH(CH=CH)_2(CH_2)_2(C\equiv C)_2CH=CHCH_3$	Dehidroanaciclină
C_{18} $CH_3(CH_2)_2(C\equiv C)_2(CH_2)_2CH=CH.CH=CHCONH.CH_2.CH(CH_3)_2$ (trans total)	Anaciclină

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 57 °C $[\alpha]_D^{24} + 94{,}5°$ (acetonă)	*Centaurea ruthenica*	F. Bohlmann şi colab. (1960, 1961)
	Centaurea	F. Bohlmann şi colab. (1958)
	Centaurea ruthenica	F. Bohlmann şi colab. (1960/61)
	Centaurea cyanus	F. Bohlmann şi colab. (1958)
	Centaurea	,,
198 °C (explozie)	*Clitocybe diatreta*	M. Anchel (1953/55)
130–140 °C (explozie)	*Agrocibe dura*	F. Kavanagh şi colab. (1950); J. D. Bu'Lock şi colab. (1954)
p.t. 138–144°C	*Achillea ptarmica*	F. Bohlmann şi H. Istarow (1962)
p.t. 121 °C	*Anacyclus pyrethrum*	L. Crombie (1955); L. Crombie şi M. Manzoor-i-Khuda (1956)
	,,	,,
p.t. 121 °C	*Anacyclus pyrethrum*	L. Crombie (1954–1956)

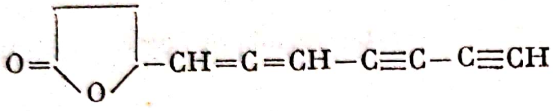
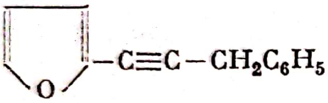
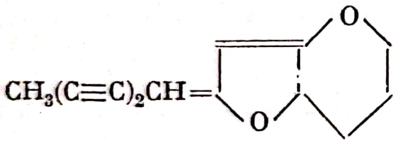
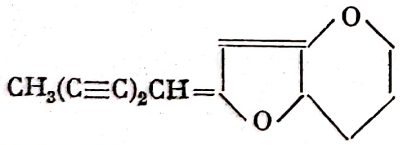
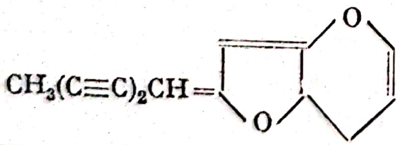
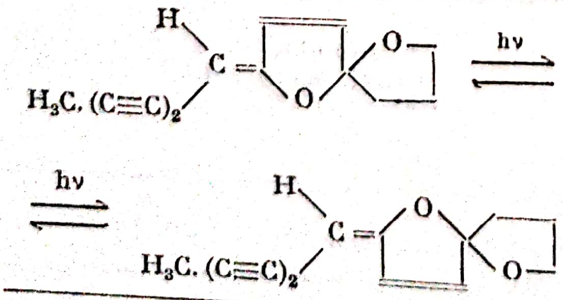
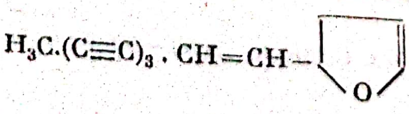
Formula chimică	Denumirea substanței
Nitrili acetilenici C_8 $NC(C\equiv C)_2CH{=}CHCOOH$	Diatretina II
Furano-acetilene și compuși înrudiți C_{11} 	Nemotină
C_{13} 	Carlinaoxid
	
	
	
	
	

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Clitocybe diatreta	M. Anchel (1953/55)
nestabil $[\alpha]_D^{17}$ + 380° (etanol)	mediile de cultură de *Poria tenuis* şi *corticola*	M. Anchel şi colab. (1950); J. D. Bu'Lock şi colab. (1955)
p.f. $_{20}$ 167–168° C	*Carlina acaulis*	F. W. Semmler (1889, 1909); H. Gilman şi colab. (1933)
	Matricaria chamomilla	F. Bohlmann şi colab. (1960, 1961)
	”	”
	”	”
p.t. 48,5–49,5 °C $[\alpha]_D^{24}$ −104,4°	*Matricaria* sp.	F. Bohlmann şi colab. (1961)
p.t. 58 °C	”	”

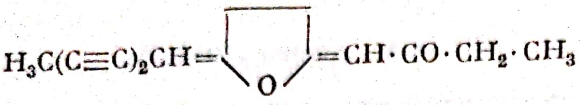
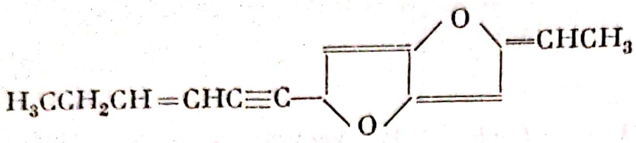
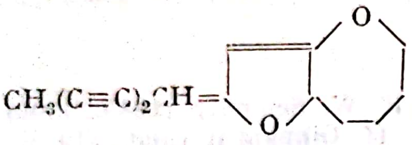
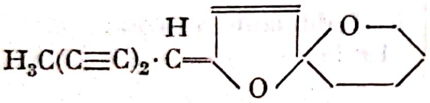
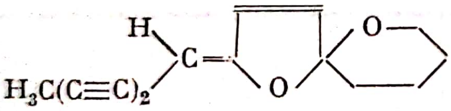
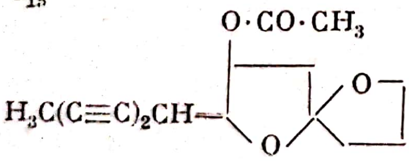
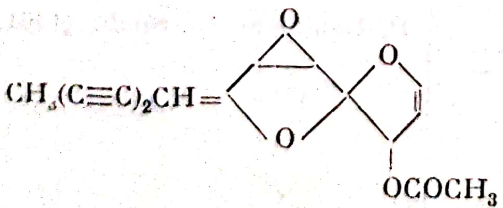
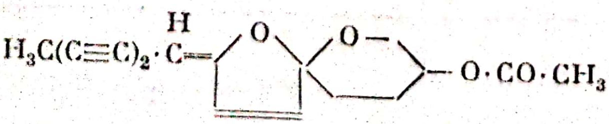
Formula chimică	Denumirea substanţei
C_{14} 	
 (formulă probabilă)	
	
 cis şi trans	
	
C_{15} 	
	
C_{16} 	

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 78,5 °C	rădăcinile de *Anacyclus radiatus*	F. Bohlmann şi K. M. Kleine (1963)
p.t. 80—84 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20} -15,3°$	*Chrysanthemum vulgare* (=*Tanacetum vulgare*)	E. Guddal (1961)
	Matricaria chamomilla	F. Bohlmann şi colab. (1960, 1961)
cis p.t. 83 °C trans p.t. 78°	rădăcinile de *Chrysanthemum arcticum*	F. Bohlmann şi colab. (1963)
p.t. 82—84 °C	*Tanacetum vulgare*	,,
p.t. 153,3° C	,,	,,
p.t. 153,3° $[\alpha]_{546}^{20} -78°$	*Chrysanthemum leucanthemum*	F. Bohlmann şi colab. (1963)
p.t. 126 °C	rădăcinile de *Chrysanthemum arcticum*	F. Bohlmann şi colab. (1963)

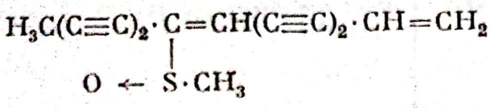
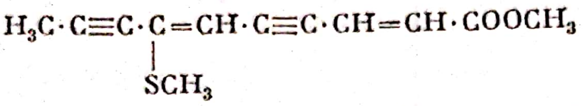
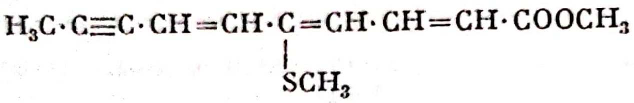
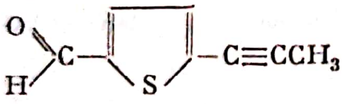
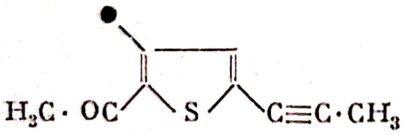
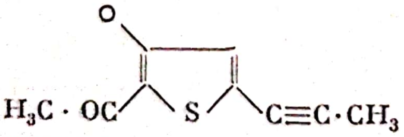
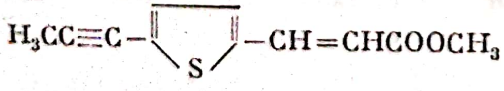
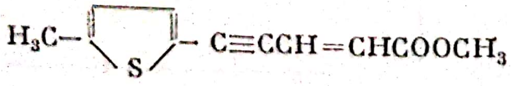
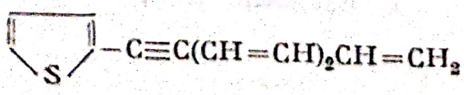
Formula chimică	Denumirea substanţei
Sulfoxizi acetilenici  $\mathrm{H_3C(C{\equiv}C)_2\cdot \underset{\substack{\vert \\ O \leftarrow S\cdot CH_3}}{C}{=}CH(C{\equiv}C)_2\cdot CH{=}CH_2}$	
Tioeteri acetilenici  $\mathrm{H_3C\cdot C{\equiv}C\cdot \underset{\substack{\vert \\ SCH_3}}{C}{=}CH\cdot C{\equiv}C\cdot CH{=}CH\cdot COOCH_3}$	
 $\mathrm{H_3C\cdot C{\equiv}C\cdot CH{=}CH\cdot \underset{\substack{\vert \\ SCH_3}}{C}{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot COOCH_3}$	
Tiofen-acetilene C_8 	Junipal
C_9 	
C_{10} 	
C_{11} 	
	
C_{12} 	

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 118 °C (desc.) $[\alpha]^{22}_{546}$ +59°	rădăcinile de *Flaveria repanda*	F. Bohlmann și K. M. Kleine (1963)
p.t. 124—125°C	*Anthemis cota*	F. Bohlmann și colab. (1963)
p.t.$_{0,001}$ 120°C	*Anthemis tinctoria*	F. Bohlmann și colab. (1963)
p.t. 80 °C	*Polyporus anthracophilus, Daedalea juniperina*	J. H. Birkinshaw și P. Chaplen (1955)
p.t. 100,5 °C	*Artemisia arborescens*	F. Bohlmann și colab. (1962)
p.t. 90—91°C	*Artemisia arborescens*	F. Bohlmann și colab. (1962)
	Tenacetum vulgare, Chrysanthemum vulgare	N. A. Sörensen și E. Gudal (1959)
trans : p.t. 178 °C cis : ulei	*Anthemis nobilis*	F. Bohlmann și colab. (1962)
	Matricaria inodora	

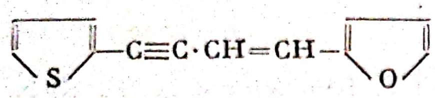
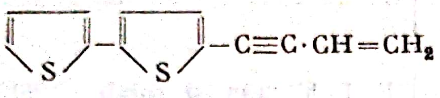
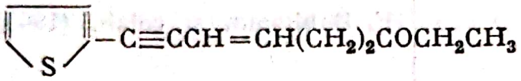
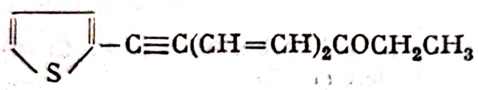
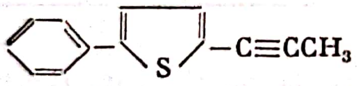
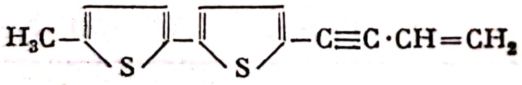
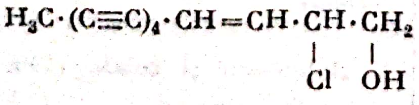
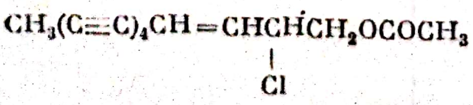
Formula chimică	Denumirea substanței
	
	
C_{13} 	
	
	
	
Clor-acetilene *C_{13}* $CH_3CH{=}CH(C{\equiv}C)_3CH{=}CHCHClCH_2OH$ liberă și ca ester acetic	
 $H_3C\cdot(C{\equiv}C)_4\cdot CH{=}CH\cdot\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}\cdot\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$	
C_{15}  $CH_3(C{\equiv}C)_4CH{=}CH\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}CH_2OCOCH_3$	

Tabela 24 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
cis şi trans: uleiuri	*Santolina pinnata*	F. Bohlmann şi colab. (1962)
ulei galben	*Tagetes* sp. (rădăcini)	J. H. Uhlenbroeck şi J. D. Bijlov (1959)
	,,	
	,,	
p.t. 42–43 °C	*Coreopsis grandiflora, saxicola* şi *lanceolata*	I. S. Sörensen şi N. A. Sörensen (1958)
p.t. 53 °C	*Grindelia robusta*	F. Bohlmann şi colab. (1965)
	ulei eteric de *Centaurea ruthenica*	F. Bohlmann şi colab. (1958)
p.t. 111–112°C $[\alpha]_D^{22}$ −88,5° (cloroform)	,,	,, (1961)
	Centaurea ruthenica	F. Bohlmann şi colab. (1960, 1961)

cărei structură rezultă cu precizie din interpretarea spectrelor în UV și IR și din transformarea ei prin hidrogenare în acid undecanoic.

Spectrul de absorbție în infraroșu al nemotinei este redat în figura 3.

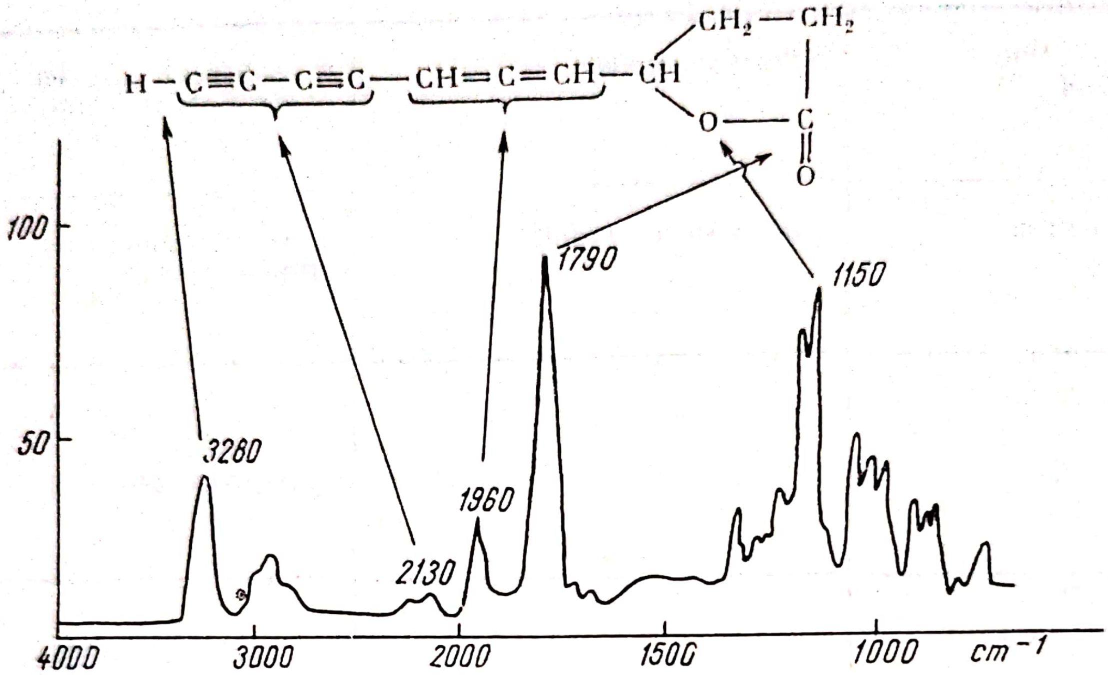
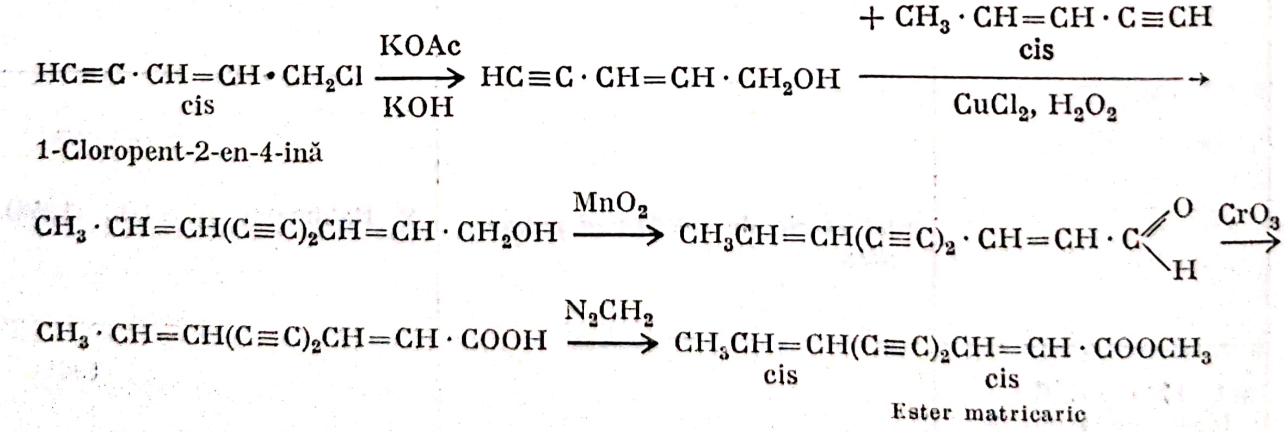


Fig. 3. — Curba de absorbiție în IR a nemotinei.

La stabilirea structurii acetilenelor naturale pot fi utile de asemenea spectrele Raman și spectrele de rezonanță magnetică nucleară.

Ca și în cazul multor alți produși naturali, numeroase acetilene naturale au putut fi reproduse prin sinteză. De exemplu esterul matricaric a putut fi obținut prin sinteză plecînd de la 1-cloropent-2-en-4-ină în următoarea succesiune de reacții (J. Bell și colab., 1956)



$$\mathrm{HC\equiv C\cdot \underset{cis}{CH=CH}\cdot CH_2Cl} \xrightarrow[\mathrm{KOH}]{\mathrm{KOAc}} \mathrm{HC\equiv C\cdot CH=CH\cdot CH_2OH} \xrightarrow[\mathrm{CuCl_2,\ H_2O_2}]{\mathrm{+\ CH_3\cdot CH=CH\cdot C\equiv CH}\ \ \mathrm{cis}}$$

1-Cloropent-2-en-4-ină

$$\mathrm{CH_3\cdot CH=CH(C\equiv C)_2CH=CH\cdot CH_2OH} \xrightarrow{\mathrm{MnO_2}} \mathrm{CH_3CH=CH(C\equiv C)_2\cdot CH=CH\cdot C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{smallmatrix} \xrightarrow{\mathrm{CrO_3}}$$

$$\mathrm{CH_3\cdot CH=CH(C\equiv C)_2CH=CH\cdot COOH} \xrightarrow{\mathrm{N_2CH_2}} \mathrm{CH_3\underset{cis}{CH=CH}(C\equiv C)_2\underset{cis}{CH=CH}\cdot COOCH_3}$$

Ester matricaric

Acetilenele naturale dau reacțiile caracteristice triplei legături acetilenice. În cazul cînd sînt prezente și duble legături se constată în general că triplele legături reacționează mai încet cu peracizi și ozon decît dublele legături, ceea ce permite o oxidare selectivă a dublelor legături (F. D. Gunstone și M. A. Mc Gee, 1954).

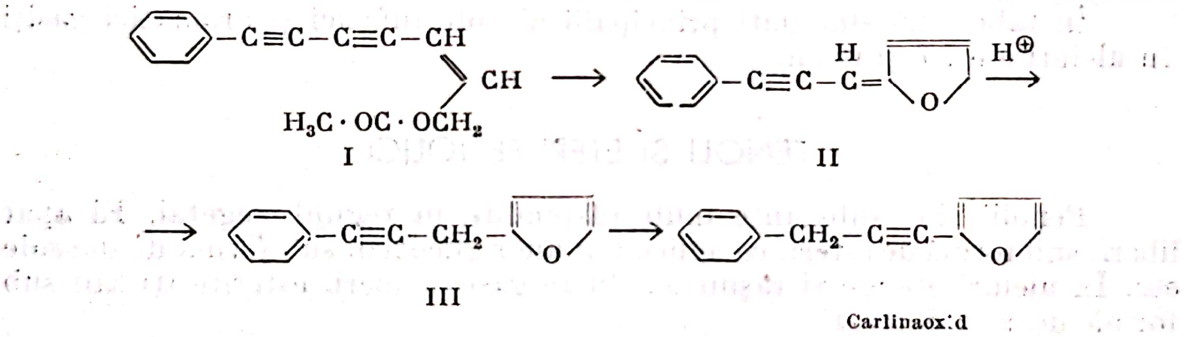
Acetilenele se extrag din materialul vegetal cu solvenți potriviți în atmosferă inertă. Pentru separarea acetilenelor între ele și de alte substanțe se utilizează frecvent metoda cromatografică. Adeseori este necesară aplicarea unor metode speciale pentru obținerea acetilenelor în stare pură, cum ar fi distilări în contracurent, recristalizări la temperaturi joase în atmosferă inertă etc.

Unele acetilene naturale sînt substanțe toxice, ca de exemplu oenantotoxina și cicutoxina (v. tabela 24); altele prezintă slabe proprietăți insecticide.

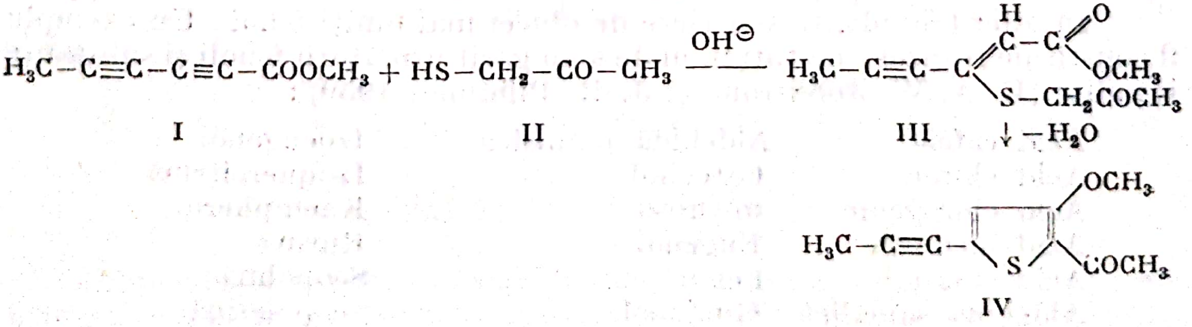
Majoritatea acetilenelor produse de microorganisme sînt substanțe cu acțiune antibiotică (micomicina, agrocibina, nemotina etc.) (F. Bohlmann și colab., 1962).

Se cunosc diferite tipuri de acetilene naturale, ca hidrocarburi, alcooli, eteri, epoxizi, acizi, esteri, cetone, amide, nitrili, derivați furanici, tiofenici și chiar derivați clorurați rar întîlniți în natură. Principalii compuși acetilenici izolați din plante sînt prezentați în tabela 24.

Interesanți, îndeosebi din punct de vedere biogenetic, sînt derivații acetilenici cu nucleu furanic și tiofenic. *In vitro* se poate obține un izomer al furanoacetilenei naturale, numită carlinaoxid din *Carlina acaulis*, plecînd de la acetatul fenildiinic cis, I, care se transformă spontan prin ciclizare în derivatul II, din care se obține în mediu acid furanoderivatul III, izomer cu carlinaoxid, conform schemei următoare



Tiofenacetilena IV, găsită în *Artemisia siciliana*, se poate obține prin sinteză plecînd de la esterul metilic al acidului diincapronic, I, care reacționează în prezența ionilor OH⊖ cu mercaptoacetona II dînd produsul de adiție III, care se transformă prin ciclizare în tiofenacetilena IV, conform reacțiilor



Există indicații că multe dintre acetilenele naturale ar constitui produși intermediari foarte reactivi în diferite procese biogenetice.

ALCOOLI

În uleiuri eterice se găsesc alcooli alifatici, saturaţi şi nesaturaţi, cît şi alcooli aromatici. Ei apar în uleiurile eterice native mai mult sub formă de esteri decît liberi. În uleiurile eterice obţinute prin antrenare cu vapori sau distilare se găsesc alcooli liberi în cantitate mai mare datorită hidrolizei esterilor survenită în timpul acestor operaţii.

Alcoolii metilic şi etilic care apar în cantitate mică în unele uleiuri eterice, se formează probabil în urma unor procese fermentative ce au loc în materialul vegetal supus prelucrării sau în urma unor reacţii de degradare a altor substanţe în timpul distilării.

În uleiuri eterice se găsesc homologi superiori ai alcoolului etilic pînă la C_{12}. Alcooli alifatici saturaţi cu mai mult de 16 atomi de carbon constituie în primul rînd componenţi ai cerurilor (vol. I, p. 385), şi nu se întîlnesc decît rareori în uleiuri eterice şi răşini.

În uleiuri eterice şi răşini se mai găsesc numeroşi alcooli terpenici care sînt trataţi la terpenoide.

Rezinolii din răşini sînt alcooli de structură foarte variată, ca alcool benzilic, cinamic, alcooli monoterpenici, sesquiterpenici, diterpenici şi triterpenici, cît şi o serie de alcooli cu structura încă neprecizată.

În tabela 25 sînt daţi principalii alcooli alifatici şi aromatici găsiţi în uleiuri eterice şi răşini.

FENOLI ŞI ETERI FENOLICI

Fenolii sînt substanţe mult răspîndite în regnul vegetal. Ei apar liberi, sub formă de esteri, ca aglicon ai unor glicozizi, sub formă de depside etc. În uleiuri eterice şi răşini fenolii se găsesc liberi, esterificaţi sau sub formă de alţi derivaţi.

Fenolii din uleiuri eterice şi răşini sînt mono- sau polifenoli derivînd de la benzen sau de la hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate. Alături de grupările fenolice se găsesc de cele mai multe ori grefate pe scheletul aromatic alte grupări funcţionale sau catene laterale.

O serie de fenoli constituie împreună cu chinonele corespunzătoare sisteme redox care pot interveni în metabolismul vegetal.

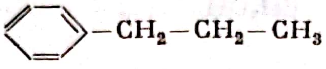
În diferitele plante se găsesc de obicei mai mulţi fenoli. Un exemplu îl constituie frunzele de tutun, unde s-au găsit următorii fenoli şi substanţe înrudite (R. A. W. Johnstone şi J. R. Plimmer, 1959):

Acid cafeic
Acid chinic
Acid clorogenic
Acid melilotic
Acid shikimic
Aldehidă salicilică
p-Alilcatechol
Aldehidă p-anisică
Catechol
m-Cresol
Eugenol
Fenol
Guajacol
o-Hidroxiacetofenonă
Izoeugenol
Izoquercitrină
Kaempherol
Rutină
Scopolină
Scopoletină

În fumul de tutun apar şi alţi fenoli.

Frecvent se întîlnesc în uleiuri eterice și eteri fenolici, de cele mai multe ori cu metanolul. Gruparea metoxi apare cîteodată și alături de gruparea fenolică liberă, în care caz substanța se încadrează în grupul fenolilor.

Numeroși eteri fenolici sînt derivați ai fenilpropanului cu schelet C_6—C_3, care apare și în elementele structurale ale ligninelor (vol. I, p. 462) și lignanilor (v. p. 1907).

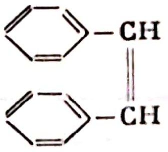


Fenilpropan

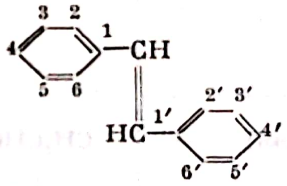
Principalii fenoli și eteri fenolici din uleiuri eterice și rășini sînt prezentați în tabelele 26 și 27.

STILBENI

În lemnul și rădăcinile unor plante au fost găsiți derivați ai stilbenului. Stilbenul există sub formele izomere cis (izostilben) și trans (stilben obișnuit)



cis-Stilben (izostilben)



trans-Stilben

Stilbenii găsiți în plante sînt derivați hidroxilați respectiv metoxilați ai trans-stilbenului. Într-un singur caz al **acidului hidrangeaic**, găsit în florile de *Hydrangea apuloides* substanța prezintă în afara grupărilor hidroxilice și o grupare carboxilică. Stilbenii sînt substanțe cristaline.

Existența în natură a trans-stilbenilor apare firească dacă se ține seama de faptul că izomerul trans reprezintă, în comparație cu izomerul cis, forma mai săracă în energie și deci mai stabilă.

În cazuri rare s-au găsit în plante hidroxi-stilbeni sub formă de glicozizi (v. p. 808).

Stilbenii găsiți liberi în plante sînt dați în tabela 28.

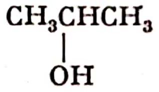
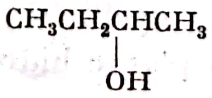
Majoritatea stilbenilor sînt substanțe cu acțiune fungicidă.

ALDEHIDE ȘI CETONE

Aldehide și cetone alifatice saturate și nesaturate, precum și aromatice, se găsesc în cantitate mică în toate uleiurile eterice și în unele rășini. Majoritatea lor sînt substanțe volatile. În cantitate relativ mai mare ele se găsesc în uleiurile eterice din fructe, flori și frunze.

Tabela

Principalii alcooli din uleiuri eterice și rășini

Denumirea substanței	Formula chimică
Alcooli alifatici saturați *Monoli*	
metilic (metanol)	CH_3OH
etilic (etanol)	CH_3CH_2OH
n-propilic (1-propanol)	$CH_3CH_2CH_2OH$
izo-propilic (2-propanol)	 $CH_3CH(OH)CH_3$
n-butilic (1-butanol)	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$
sec.-butilic (2-butanol)	 $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
izo-butilic (izobutanol, 2-metil-propanol-1)	$(CH_3)_2CHCH_2OH$
n-amilic (1-pentanol)	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$

25

(în ordinea gr. mol. crescînde)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 64,5 °C d_4^{20} 0,7915	numeroase uleiuri eterice liber și esterificat	F. B. Power și V. K. Chesnut (1923); I. H. Birkenshaw și W.P.K. Findlay (1940); A.I. Haagen-Smit și colab. (1945); I. W. White (1950); A. R. Thompson (1950)
p.f. 78 °C d_4^{20} 0,7894 n_D^{21} 1,3614	numeroase uleiuri eterice liber și esterificat	A. Coppenns și L. Hoejenbos (1939); H. Bohnsack (1942); I. W. White (1950); A. R. Thompson (1951); B. H. Thewlis (1952); C. E. Bryan și colab. (1952)
p.f. 97 °C d_4^{20} 0,8036 n_D^{21} 1,3850	mere	I. W. White (1950); A. R. Thompson (1951)
p.f. 82 °C d_4^{20} 0,7851 n_D^{21} 1,3793	mere	I. W. White (1950)
p.f. 118 °C d_4^{20} 0,8096 n_D^{21} 0,3995	fructe, ulei de mentă	I. W. White (1950); A. I. Haagen-Smit și colab. (1949); I. Garnero și colab. (1948)
p.f. 99,5 °C d_4^{20} 0,8069	fuzel de grape-fruit	A. D. Webb și colab. (1952)
p.f. 108 °C d_4^{20} 0,8020 n_D^{21} 1,3959	fructe (liber și esterificat), ulei de levănțică (ester) și de citronilla	V. V. Williams și V. S. Smirnov (1936); H. Bohnsack (1942); I. W. White (1950)
p.f. 138 °C d_4^{20} 0,8148 n_D^{21} 1,4099	fuzel de grape fruit	A. D. Webb (1952)

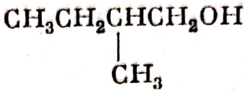
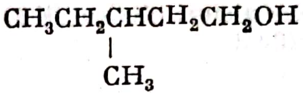
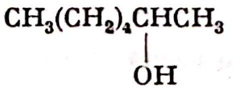
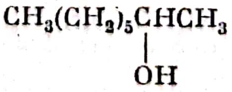
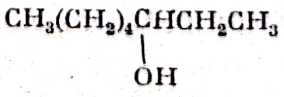
Denumirea substanței	Formula chimică
izo-amilic (3-metil-butanol-1)	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$
amilic, activ (2-metil-butanol-1)	 $CH_3CH_2\underset{\substack{\mid \\ CH_3}}{C}HCH_2OH$
3-metil-n-amilic (3-metil-pentanol-1)	 $CH_3CH_2\underset{\substack{\mid \\ CH_3}}{C}HCH_2CH_2OH$
n-hexilic (1-hexanol)	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$
n-heptilic (1-heptanol)	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$
sec. heptilic (2-heptanol)	 $CH_3(CH_2)_4\underset{\substack{\mid \\ OH}}{C}HCH_3$
n-octilic (1-octanol)	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
2-Octanol (caprilic, sec.)	 $CH_3(CH_2)_5\underset{\substack{\mid \\ OH}}{C}HCH_3$
3-Octanol (etil-n-amil-carbinol)	 $CH_3(CH_2)_4\underset{\substack{\mid \\ OH}}{C}HCH_2CH_3$

Tabela 25 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 132 °C d_4^{20} 0,8092 n_D^{21} 1,4075	numeroase uleiuri eterice	A. Coppens şi L. Hoejenbos (1930); H. Bohnsack (1942); J. Garnero şi colab. (1948)
p.f. 129 °C d_4^{20} 0,8193 n_D^{20} 1,4107	mere	I. W. White (1950)
p.f. 154 °C d_4^{20} 0,8242 n_D^{21} 1,4188	ulei de geraniu, de muşeţel şi de mentă	H. Bohnsack (1941/42); J. Garnero şi colab. (1949)
p.f. 157 °C d_4^{20} 0,8189 n_D^{21} 1,4178	fructe, ulei de levănţică, de citronella şi alte uleiuri eterice	A. Coppens şi L. Hoejenbos (1939); I. W. White (1950); H. Bohnsack (1943); M. R. G. Sharma şi colab. (1953)
p.f. 175—176°C	ulei eteric de *Litsea zeylanica* (frunze)	M.R.G. Sharma şi colab. (1953)
p.f. 159 °C d_4^{20} 0,8167 n_D^{21} 1,4210	ulei de garoafe	H. Masson (1909)
p.f. 194—196 °C d_4^{20} 0,8249 n_D^{21} 1,4292	ulei eteric de *Heracleum* sp., de portocale, grape fruit şi de frunze de ceai	B. Rutovski şi J. Vinogradova (1927); H. D. Poore (1932); E. K. Nelson şi H. H. Mottern (1934); S. Takei şi colab. (1937)
p.f. 179 °C d_4^{20} 0,8205 n_D^{21} 1,4265	ulei de geraniu	H. Bohnsack (1942)
p.f. 179 °C d_4^{20} 0,8247 n_D^{21} 1,4268	ulei de levănţică şi de mentă	L. Benezet (1943); J. Garnero şi colab. (1948); Y. R. Naves (1943); C. E. Bryan şi colab. (1951)

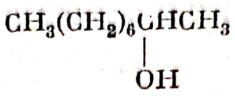
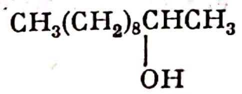
Denumirea substanței	Formula chimică
n-nonilic (1-nonanol)	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$
sec. nonilic (2-nonanol)	 $CH_3(CH_2)_6\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$
n-decilic (1-decanol)	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$
2-Undecanol (metil-n-nonil-carbinol)	 $CH_3(CH_2)_8\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$
lauric (1-dodecanol)	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$
miristic (1-tetradecanol)	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$
cetilic (n-hexadecilic, hexadecan-1-ol)	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$
stearilic (n-octadecilic, octadecan-1-ol)	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$

Tabela 25 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 215 °C d_4^{20} 0,8271 n_D^{21} 1,4311	ulei eteric de portocale (liber și ca ester cu acidul caprilic) și din *Eremocitrus glauca*	K. Stephan (1900); Y. R. Naves (1932); L. F. Hitchcock și T. G. H. Jones (1937)
p.f. 198 °C d_4^{20} 0,8230 n_D^{21} 1,4299	ulei eteric din garoafe, din *Ruta graveolus* și din untul de cocos	F. B. Power și colab. (1902); H. Masson (1909); A. Haller și A. Lassieur (1910)
p.f. 231 °C p.t. +7 °C	ulei eteric din portocale și din flori de migdale	Y. R. Naves (1932); M. G. Igolen (1953)
p.f. 231—233°C	ulei eteric din *Ruta graveolens* și din *Litsea odorifera*	F. B. Power și F. H. Lees (1902); P. v. Romburgh (1911)
p.t. 23—24°C	ulei eteric din *Ligusticum acutilobum* (fructe) și *Fureraea gigantea* (flori)	T. Kariyone și colab. (1937); R. Salgues (1956)
p.t. 38—39 °C	ulei eteric din *Lingusticum acutilobum* (fructe) (ca ester)	T. Kariyone și colab. (1937)
p.t. 48—51 °C	rășina de *Ipomea* sp. și *Dorema ammoniacum*; fructe și semințe de *Loranthus europaeus*, *Andropogon sorghum*; *Amanita phaloides*	F. B. Power și H. Rogerson (1909); F. W. Semmler și colab. (1917); J. Einleger și colab. (1928); S. Ueno și R. Yamasaki (1936); H. Wieland și G. Coutelle (1941)
p.t. 59—60 °C	rășina de Kawa; *Evernia prunastri*, *Penicillium notatum*	W. Borsche și B. K. Blount (1933); M. Stoll. și W. Scherer (1938); A. Angeletti și colab. (1955)

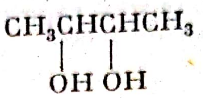
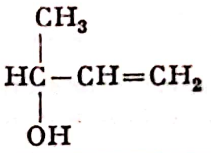
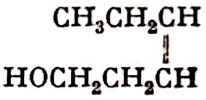
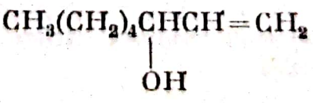
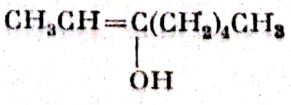
Denumirea substanței	Formula chimică
Dioli 2,3-Butilenglicol (butandiol-2,3)	 $CH_3\underset{OH}{CH}\underset{OH}{CH}CH_3$
Alcooli alifatici nesaturați 2-Buten-1-ol (alcool crotonilic)	$CH_3CH=CHCH_2OH$
3-Buten-1-ol	$CH_2=CHCH_2CH_2OH$
1-Buten-3-metil-3-ol	 $H\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH=CH_2$
3-Hexen-1-ol-cis (alcool „de frunze”)	 $\begin{array}{r} CH_3CH_2CH \\ \Vert \\ HOCH_2CH_2CH \end{array}$
3-Octen-1-ol	$CH_3(CH_2)_3CH=CH\ CH_2CH_2OH$
1-Octen-3-ol	 $CH_3(CH_2)_4\underset{OH}{CH}CH=CH_2$
2-Octen-3-ol	 $CH_3CH=\underset{OH}{C}(CH_2)_4CH_3$

Tabela 25 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 181–183°C	seminţe de cereale încolţite; medii de cultură de microorganisme; mere răscoapte	M. Lemoigne şi P. Monguillon (1930); Y. Tomiyasu (1937); R. J. Stanier şi G. A. Adams (1944); H. Soumalainen şi L. Jännes (1946); C. Antoniani şi G. Serini (1956)
p.f. 117–118°C	seminţele de *Brassica napus*	E. André şi P. Delaveau (1950)
p.f. 112–114°C	seminţe de *Brassica napus*	N. Demianov (1892); E. André şi P. Delaveau (1950)
p.f. 90–97°C	ulei de levănţică	P. A. Stadler (1960)
p.f. 156–158°C	ulei eteric din frunze şi fructe	L. Ruzicka şi H. Schinz (1934); S. Takei şi colab. (1938); H. Bohnsack (1942); J. G. Kirchner şi J. M. Miller (1953)
p.f. 175 °C d_4^{20} 0,8383 n_D^{21} 1,4368	*Mentha pulegium*	Y. R. Naves (1943)
p.f. 175 °C	ulei de mentă şi de levănţică, *Trifolium* sp.	Y. R. Naves (1943); L. Crabalona (1944); J. Sfiras (1954); E. Honkanen şi T. Moisio (1963)
	ulei de levănţică (ca ester cu acidul acetic)	J. Sifras şi L. Vanderstreek (1946)

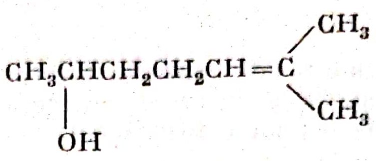
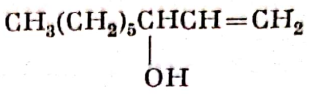
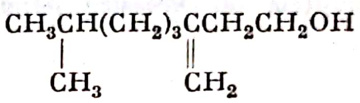
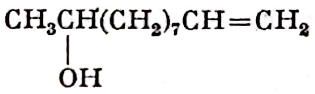
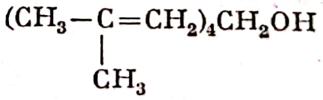
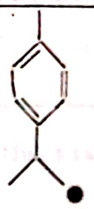
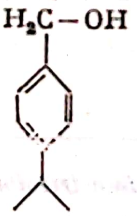
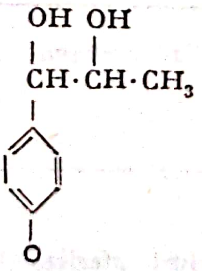
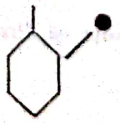
Denumirea substanței	Formula chimică
2-Metil-2-hepten-6-ol	 $CH_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{\vert}}{C}HCH_2CH_2CH=C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$
1-Nonen-3-ol	 $CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{\displaystyle OH}{\vert}}{C}HCH=CH_2$
Bupleurol	 $CH_3\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{C}H(CH_2)_3\underset{\underset{\displaystyle CH_2}{\Vert}}{C}CH_2CH_2OH$
1-Undecen-10-ol	 $CH_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{\vert}}{C}H(CH_2)_7CH=CH_2$
11-Eicosen-1-ol	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9CH_2OH$
13-Docosen-1-ol	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}CH_2OH$
2,6-Nonadien-1-ol (alcool de viorele)	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_2CH=CH\cdot CH_2OH$
Bixol	 $(CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{C}=CH_2)_4CH_2OH$
Alcooli aromatici benzilic (fenilcarbinol, peruvin)	$C_6H_5CH_2OH$
β-feniletilic (2-fenil-etanol)	$C_6H_5CH_2CH_2OH$

Tabela 25 (continuare)

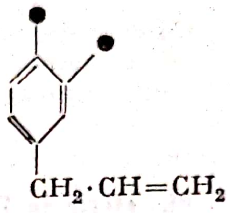
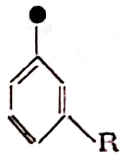
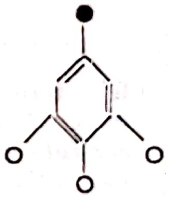
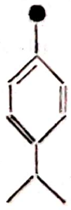
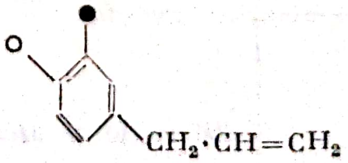
Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 178–180°C	ulei eteric din *Bursera* sp. şi din *Litsea zeylanica* (frunze)	K. Narvayan şi S. Dutt (1948); M. R. G. Sharma şi colab. (1953)
p.f. 193–194°C	*Phellandrium aquaticum*	Striegler (1935)
p.f. 209–210°C	ulei eteric din *Bupleurum fructicosum*	L. Francesconi şi E. Sternagiotto (1913)
p.f. 233 °C	ulei eteric din *Litsea odorifera* (frunze)	P.v. Romburgh (1911)
	ulei eteric din *Simmondsia californica* (seminţe)	R. S. Mc Kinney şi G. S. Jamieson (1937)
$p.f._{0,2}$ 185 °C	— „ —	— „ —
$p.f._{12}$ 96–98 °C	frunze şi flori de *Viola tricolor*; castraveţi	L. Ruzicka şi colab. (1935, 1938, 1944); S. Takei şi M. Ono (1939)
ulei	seminţele de *Bixa orellana*	M. Bachstez şi G. Cavallini (1936)
p.f. 205–206°C d_4^{20} 1,0454 n_D^{21} 1,5396	numeroase uleiuri eterice (liber şi esterificat); răşini	A. Hesse şi F. Müller (1899) J. Igolen (1948); L. Hoejenbos şi A. Coppens (1951)
p.f. 219–221 °C n_D^{21} 1,5240	uleiuri eterice din fructe şi flori (liber şi esterificat)	H. v. Soden şi W. Rojahn (1900); I. A. Hall şi C. P. Wilson (1925); L. Hoejenbos şi A. Coppens (1951)

Denumirea substanței	Formula chimică
γ-fenilpropilic (3-fenilpropanol, al. hidrocinamic)	$C_6H_5(CH_2)_2CH_2OH$
cinamic (stiron, 3-fenil-2-propen-1-ol)	$C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$
anisic	$H_3CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2OH$
Tirosol	$HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH_2OH$
p-Tolilmetil-carbinol	
cuminic (4-izopropil-benzilic)	
Anetolglicol (α și β)	
Alcooli ciclici 1-Metil-ciclohexan-3-ol	

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 235–237°C d_4^{20} 1,0079 n_D^{21} 1,5357	răşini şi balsamuri (liber şi ca ester cu acidul cinamic şi acetic)	W. v. Miller (1877); H. Thoms şi A. Biltz (1904); E. Gildemeister (1910)
p.t. 33–34 °C p.f. 257 °C d_4^{20} 1,0440 n_D^{21} 1,5240	răşini, balsamuri, ulei de cassia şi de narcise; muguri de *Populus balsamifera*	Fr. Toel (1849); L. Hoejenbos şi A. Coppens (1931); A. Goris şi H. Canal (1936); G. Igolen 1949)
p.t. 25 °C p.f. 258,8 °C	ulei eteric de *Vanilla* din Tahiti, ulei de *Pimpinella anisum*	H. Walbaum (1909); C. Monod şi D. de Dortan (1951)
p.t. 93 °C	flori de *Osmanthus fragrans* var. *auranticus*, frunzele de *Ligustrum ovalifolium*	T. Ishiguro şi colab. (1955); W. L. C. Veer şi colab. (1960)
p.f.$_{11}$ 115–116 °C	ulei eteric de *Curcuma domestica* (rizom)	H. Dieterle şi Ph. Kaiser (1933)
p.f. 247–249°C	ulei eteric de *Cuminum cyminum*, *Eucalyptus bakeri*, *Lavandula vera*, *Ledum palustre* var. *dilatatum*	Schimmel (1909); A. R. Penfold (1928); C. F. Seidel şi colab. (1944); H. Uoda şi T. Kondo (1951)
α p.t. 62–63°C β p.t. 114,5–115,5 °C	ulei eteric de *Ruta montana*	A. St. Pfau (1939)
p.f. 174–176°C	ulei eteric de *Mentha pulegium*	Y. R. Naves (1943)

Tabela

Principalii fenoli din uleiuri eterice,
(în ordine

Denumirea substanţei	Formula chimică
Derivaţi ai benzenului Alil-pirocatechină	
Anacardol (I) şi cardanol (II) (amestecuri)	 R = a) $(CH_2)_{14}\cdot CH_3$ b) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$ c) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_2\cdot CH_3$ d) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}$ $=CH_2$
Antiarol (3,4,5-trimetoxi-fenol)	
Australol (p-izopropil-fenol)	
Betelfenol (chavibetol)	

26
rășini și alte surse vegetale
alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 48—49 °C	lemnul de *Chamaecyparis formosensis*	K. Kafuku și N. Ichikawa (1934)
I p.f.$_4$ 220—221° C II p.f.$_{1,5}$ 194—195 °C	fructele de *Semecarpus anacardium, Anacardium occidentalis*	D. S. Naidu (1926); M. T. Narvey și S. Caplan (1941); W. F. Symes și Ch. R. Dawson (1953)
p.t. 146 °C	sucul lăptos de *Antiaris toxicaria*	H. Kiliani (1896)
p.t. 62—63 °C p.f. 228—229°C	ulei de eucalipt	R. Robinson și E. Smith (1914); Y. C. Earl și V. M. Trikojus (1927).
p.t. 8,5 °C p.f. 254—255 °C d_{15} 1,0690 n_D^{20} 1,5413	ulei eteric de *Piper betel, Areca catechu, Ocimum kilimandscharicum*	I. Bertram și E. Gildemeister (1889); J. Baudrenghien și J. Jadot (1949)

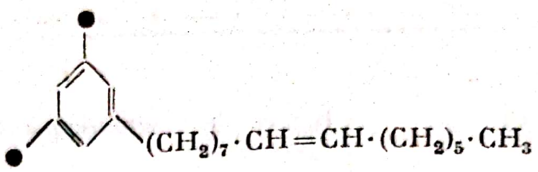
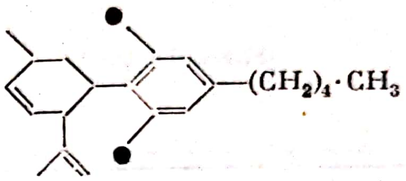
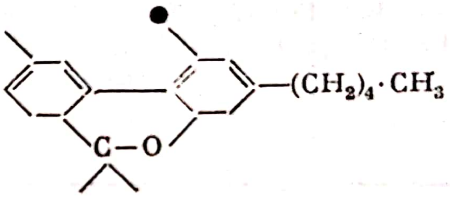
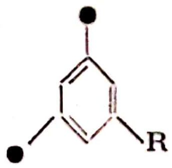
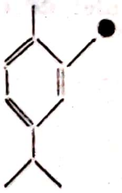
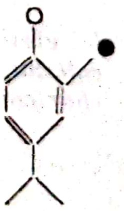
Denumirea substanței	Formula chimică
Bilobol	 (CH2)7·CH=CH·(CH2)5·CH3
Canabidiol	
Canabinol	
Cardol (amestec de a + b)	 R = a) $(CH_2)_7 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ b) $(CH_2)_7 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2$
Carvacrol	
Chamenol	

Tabela 26 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 36—37 °C	fructele de *Ginkgo biloba*	Y. Kawamura (1928)
p.t. 66—67 °C $[\alpha]_D^{27}$ −125 ° (etanol)	*Cannabis sativa*, haşiş egiptean	R. Adams şi colab. (1940); A. Jacob şi A. R. Todd (1940)
p.t. 76—77 °C	*Cannabis indica* şi *sativa* (şi tetrahidrocanabinol)	T. B. Wood şi colab. (1896, 1899); R. Adams şi colab. (1940); H. J. Wollner şi colab. (1942); J. Leviné (1944)
ulei	fructele de *Anacardium occidentale*	Städeler (1847); V. M. Patel şi M. S. Patel (1938)
p.f. 236—237°C d_{15} 0,980	ulei eteric de *Corydothymus capitatus* şi multe alte uleiuri eterice	E. Schweizer (1841); C. C. Albers (1942)
p.t. 41—42 °C p.f. $_{15}$ 122—124 °C	ulei eteric de *Chamaecyparis taivanensis*	T. Nozoe şi colab. (1955)

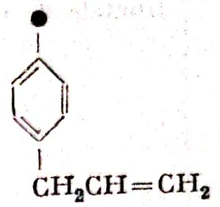
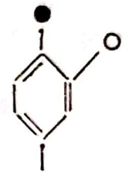
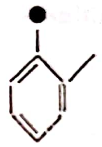
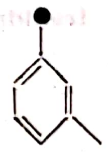
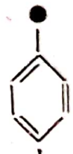
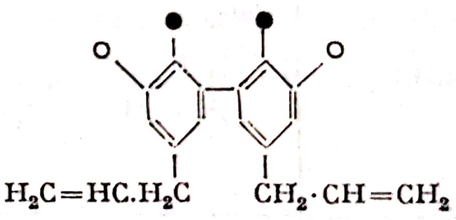
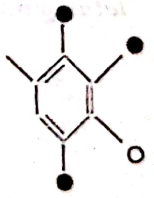
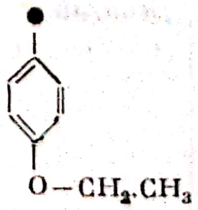
Denumirea substanţei	Formula chimică
Chavicol (p-Alil-fenol)	
Creosol	
Cresol, *o*, *m*, *p*	 *o*  *m*  *p*
Dehidrodieugenol (Bieugenol)	
Dihidrofumigatină	
p-Etoxi-fenol	

Tabela 26 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 16 °C p.f. 215 °C	ulei eteric de *Chavica betle*, *Areca catechu*, *Pimenta* sp., *Cerasus lusitanica*	J. F. Eykman (1889); G. Zemplén (1937); G. Dupont și colab. (1954); S. Dutt (1956)
p.t. 5,5 °C p.f. 219–222°C	ulei de iasomie, ulei eteric de *Lilium aurantum*	Y. R. Naves și A. V. Grampoloff (1942); T. Tagasago și M. Kotake (1956)
p.t. *o* 30 °C *m* 4 °C *p* 37 °C p.f. *o* 190,2°C *m* 200,5°C *p* 200 °C	numeroase uleiuri eterice	K. Klein (1932); G. Igolen (1939, 1942); M. I. Gorjaev și colab. (1956); Y. Katayama (1956)
p.t. 106 °C	ulei de geraniu (probabil prin oxidarea eugenolului)	H. A. Jones și H. L. Haller (1940)
p.t. 100–101 °C	*Aspergillus fumigatus*	W. K. Anslow și H. Raistrick (1938)
p.t. 66 °C p.f. 246–247 °C	ulei eteric de *Illicium anisatum* și *verum*, *Empleurum serrulatum*	F. Ostwald (1891); E. Tardy (1902); J.L.B. Smith și M. L. Sapiro (1933)

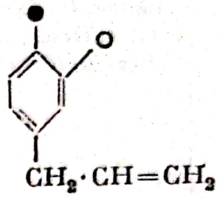
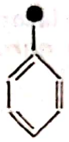
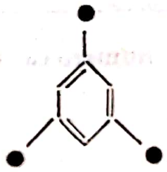
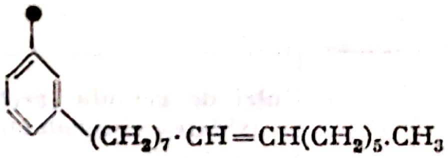
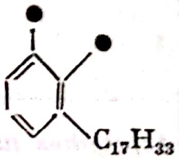
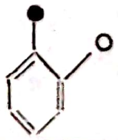
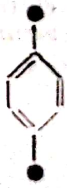
Denumirea substanței	Formula chimică
Eugenol (1-Alil-guajacol)	 $CH_2 \cdot CH{=}CH_2$
Fenol (acid fenic)	
Floroglucină	
Ginkgol	 $(CH_2)_7 \cdot CH{=}CH(CH_2)_5 . CH_3$
Glutarenghol	
Guajacol (*o*-Metoxi-fenol)	
Hidrochinonă	

Tabela 26 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 10,3 °C p.f. 253,1—253,4 °C	uleiuri eterice din *Myrtaceae, Lauraceae,* flori de Parma violete și alte uleiuri eterice	G. Klein (1932); S. Sabetay și L. Trabauch (1939)
p.t. 42,5—43°C p.f. 182—183°C	ulei de terebentină și alte uleiuri eterice	A. B. Friffith (1884); S. Takei și colab. (1936); A. St. Pfau (1939); J. Tucakov (1955)
p.t. 219—220°C	numeroase uleiuri eterice din plante diferite	Th. Waage (1890); G. Klein (1932); G. Kritchovsky și A. B. Anderson (1955)
p.f.$_7$237—242 °C	fructele de *Ginkgo biloba,* cojile nucilor Cashew	J. Kawamura (1928); S. Furukawa (1935); M. Sletzinger și Ch. R. Dawson (1946)
ulei	fructe de *Gluta renghas*	H. J. Backer și N. H. Haack (1941)
p.t. 33 °C p.f. 205 °C	cîteva plante din familia *Pinaceae, Zyophyllaceae, Rutaceae*	G. Klein (1932); J. Small (1948); I. Onishi și K. Yamamoto (1956)
p.t. 169 °C p.f. 285 °C	uleiuri eterice din multe plante din fam. *Rosaceae, Magnoliaceae, Salicaceae* și altele	O. Hesse (1844); L. Rosenthaler (1927); G. Klein (1932); A. M. Kaletskii și E. K. Kiseleva (1953); R. G. Medvedeva (1953)

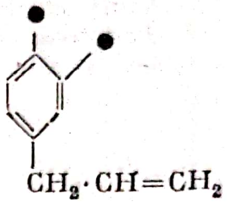
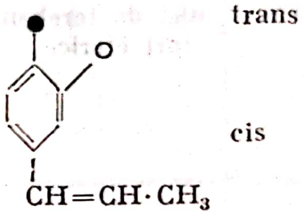
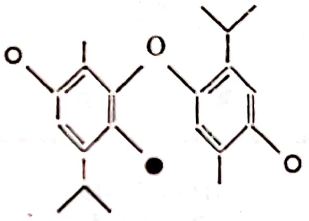
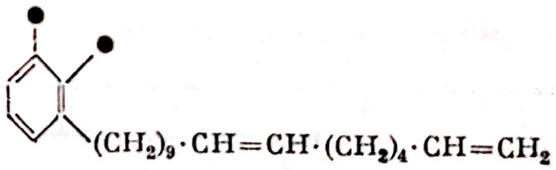
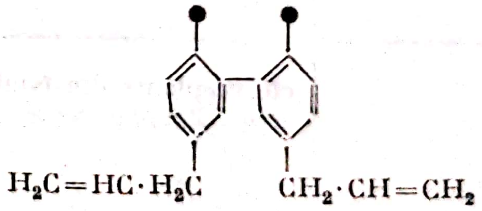
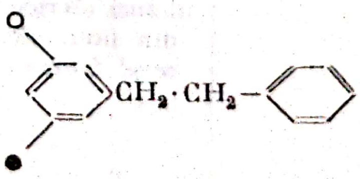
Denumirea substanței	Formula chimică
o-Hidroxi-chavicol (1-Alil-pirocatechină)	 $CH_2 \cdot CH=CH_2$
Izoeugenol (1-Propil-guajacol)	 trans cis $CH=CH \cdot CH_3$
Libocedrol	
Lacol	 $(CH_2)_9 \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH=CH_2$ (formulă probabilă)
Magnolol	 $H_2C=HC \cdot H_2C$ $CH_2 \cdot CH=CH_2$
Metileter al dihidropinosilvinei (Metoxi-dihidropinosilvină)	 $CH_2 \cdot CH_2$

Tabela 26 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 48 °C p.f. 156—158 °C n_D^{29} 1,5600	ulei eteric din frunzele de *Areca catechu* şi *Piper betel*	I. Bertram şi E. Gildemeister (1889); G. Klein (1932)
p.t. 33—34 °C p.f. 140—142°C d_4^{22} 1,0852 n_D^{20} 1,5782 p.f. 134—142 °C d_4^{20} 1,0851 n_D^{20} 1,5782	ulei eteric de *Cananga odorata*, *Leptactinia senegambica*, flori de prun, ulei de ylangylang	F. B. Power şi A. H. Salway (1907); S. Sabetay şi colab. (1939); M. Kotake şi Y. Odaira (1955)
p.t. 86,3—88°C	lemnul de *Libocedrus decurrens*	E. Zavarin şi A. B. Anderson (1955)
p.t. 23°C	lacul de *Rhus succedanea* şi *ambigua*, fructele de *Gluta renghas*, *Holigarna arnottiana*, *Semecarpus* sp.	G. Bertrand şi colab. (1894, 1932, 1939); R. Majima (1922); G. V. Nair şi colab. (1953)
p.t. 103 °C	scoarţa de *Magnolia officinalis* şi *obovata*	Y. Sugii (1930)
p.t. 50—52 °C	lemnul de *Pinus albicaulis* şi *pentaphylla*	G. Lindstedt (1951); M. Sago şi K. Hata (1954)

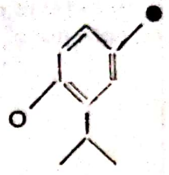
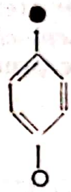
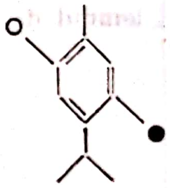
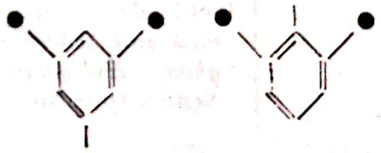
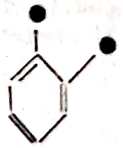
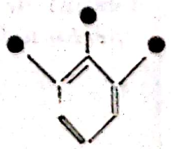
Denumirea substanței	Formula chimică
p-Metoxi-carvacrol	
p-Metoxi-fenol (Monometileter al hidrochinonei)	
p-Metoxi-timol	
α- şi β-Orcină	
Pirocatechină	
Pirogalol	

Tabela 26 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
cristale	lemnul de *Libocedrus decurrens*	E. Zavarin şi A. B. Anderson (1955)
p.t. 35 °C	*Pirola secunda* (frunze)	M. Proner (1938)
p.f.$_{25}$ 155–156 °C	lemnul de *Libocedrus decurrens*	E. Zavarin şi A. B. Anderson (1955)
p.t. 106,5–108 °C p.t. 161–163 °C	lichenii *Variolaria dealbata* (α) şi *Evernia prunastri* (β)	Robiquet (1829); M. Stoll şi W. Scherrer (1938)
p.t. 104 °C p.f. 245 °C	numeroase uleiuri eterice (probabil ca produs secundar din acid pirocatechic)	G. Klein (1932); O. Planche (1948); P. Dupuy şi J. Puissais (1955)
p.t. 132,5–133,5 °C	numeroase plante (flori şi scoarţă), conuri de *Sequoia* sp.	G. Klein (1932); G. Kritchevski şi A. B. Anderson (1955)

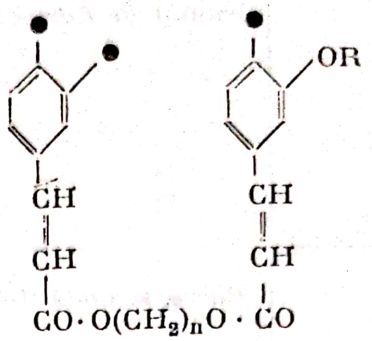
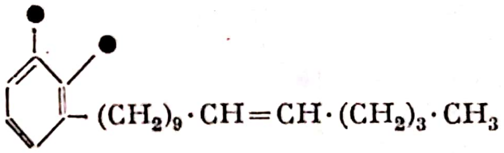
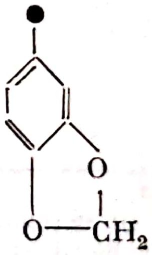
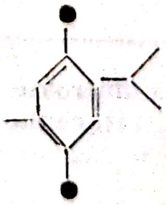
Denumirea substanței	Formula chimică
Polifenol din ovăz	 OR CH CH CH CH CO·O(CH₂)ₙO·CO $AR=CH_3$ n=22, 23 sau 24 $BR=H$
Renghol	 (CH₂)₉·CH=CH·(CH₂)₃·CH₃
Sesamol	
Timohidrochinonă (Timoilol)	

Tabela 26 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
A p.t. 85–86 °C B p.t. 140–141 °C	semințe de *Avena sativa*	D.G.H. Daniels și H. F. Martin (1964)
p.t. 14–15 °C p.f.$_{0.0001}$ 170–172 °C	fructele de *Semecarpus heterophylla* (principiu toxic)	H. J. Backer și N. H. Haack (1938)
p.t. 65–66 °C	ulei de sesam	K. Kreis (1903); C. C. Suarez și colab. (1952)
p.t. 140–143 °C p.f. 290 °C	uleiuri eterice de plante din fam. *Labiatae*, ulei de molură, *Callitris quadrivalvis* și alte uleiuri eterice	J. W. Brandel și E. Kremers (1901, 1904); E. Grimal (1904); A. A. Harwood (1931); E. Zavarin și A. B. Anderson (1955)

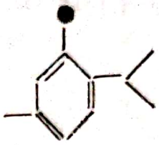
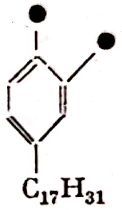
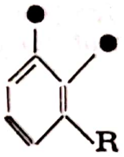
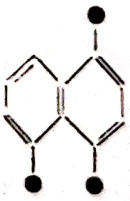
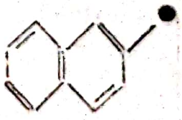
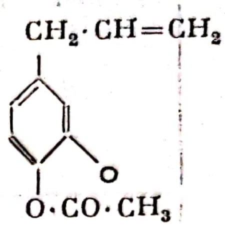
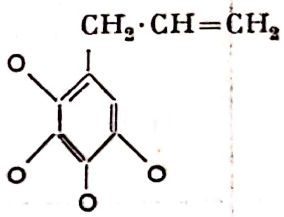
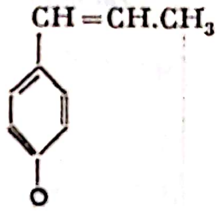
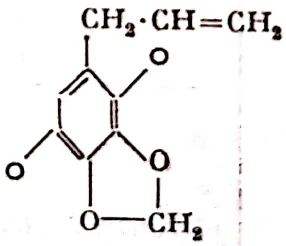
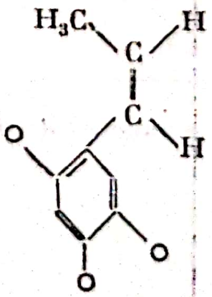
Denumirea substanţei	Formula chimică
Timol	
Tisitol	
Urushiol (Urushină, toxicodendrină) (amestec însoţit şi de hidrourushiol)	 R= a) $(CH_2)_{14}\cdot CH_3$ b) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$ c) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_2\cdot CH_3$ d) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot CH_3$ e) $(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH_2$
Derivaţi ai naftalinei α-Hidrojuglonă	
β-Naftol	

Tabela 26 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 50–51 °C d_{15} 0,9760 n_D^{20} 1,52269	ulei eteric de *Thymus vulgaris* şi multe alte uleiuri eterice	Lallemand (1853); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)
ulei	lacul de *Melanorrhoea usitata*	R. Majima (1922)
lichid viscos b) p.f. 207–208°C	uleiuri eterice din cîteva plante din fam. *Anacardiaceae* şi *Leguminosae*	K. Miyama (1908/09); G. A. Hill şi colab. (1934); Ch. R. Dawson şi colab. (1953/54); B. Loev şi R. Dawson (1959)
p.t. 168–170°C	ulei eteric din frunzele şi fructele verzi de *Juglans regia*	F. Mylius (1884/85); A. Bernthen şi A. Semper (1885)
p.t. 122–123°C	mugurii de *Ribes nigrum*	L. S. Glichitch şi M. G. Igolen (1938)

Tabela

Principalii eteri fenolici din uleiuri eterice
(în ordine

Denumirea substanței	Formula chimică
Aceteugenol (Eugenolacetat)	
Aliltetrametoxibenzen (2,3,4,5-Tetrametoxi-1-alil-benzen)	
Anetol (p-Metoxi-propenil-benzen)	
Apiol (3,4-Metilen-dioxi-2,5-dimetoxi-1-alil-benzen)	
(cis)-Asaronă (3,4,6-Trimetoxi-1-propenil-benzen, Asarit, Asarumcamfor)	

27

şi diferite ţesuturi vegetale
alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 30 °C p.t. 281–282°C d_{15} 1,0842 n_D^{20} 1,52069	ulei de garoafe	E. Erdmann (1897)
p.t. 25 °C d_{25} 1,087 n_D^{25} 1,51462	ulei de seminţe de pătrunjel	H. Thomas (1904); W. Baker şi colab. (1934)
p.t. 22–23 °C p.f. 232–234 °C d_{23} 0,966 n_D^{18} 1,56149	uleiurile eterice din *Pimpinella anisum*, *Illicium verum* şi din plante din fam. *Umbelliferae*	M. J. Dumas (1833); E. Tardy (1902); A. R. Albright (1914)
p.t. 28–30 °C p.f. 292 °C d_{15}^{15} 1,1788 n_D^{14} 1,5380	ulei de pătrunjel, camfor, *Piper angustifolium*, *Crithmum maritimum* şi alte uleiuri eterice	H. Thomas (1903); W. Karrer (1958)
p.t. 62–63 °C $p.f._{12}$ 167–168 °C d_{30}^{30} 1,112 n_D^{20} 1,5683	uleiul eteric din *Asarum arifolium* şi *europaeum*, *Daucus carota*, *Acorus gramineus*, *Orthodon asaroniferum*	E. R. Miller (1902); Y. Kimura (1926); Y. Asahina şi T. Tsukamoto (1927); Y. Fujita (1947)

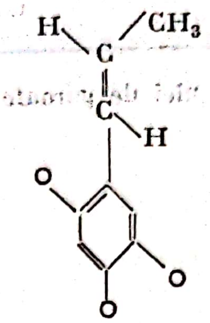
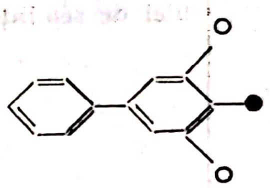
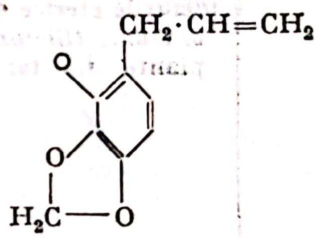
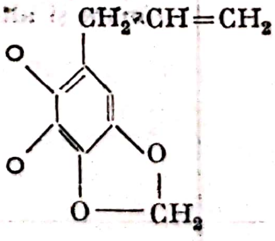
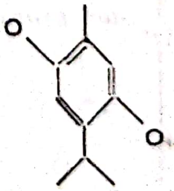
Denumirea substanței	Formula chimică
(trans)-Asaronă (β-Asaronă, 3,4,6-Trimetoxi-1-propenil-benzen)	 H CH$_3$ C C H O O O
Aucuparină	
Croveacină	 CH$_2$·CH=CH$_2$ O O H$_2$C—O
Dilapiol (3,4-Metilendioxi-5,6-dimetoxi-1-alil-benzen)	 CH$_2$·CH=CH$_2$ O O O O—CH$_2$
Dimetileter al timohidrochinonei	

Tabela 27 (continuare)

Constatate fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{12}$ 162—163 °C d_{30}^{30} 1,082 n_D^{20} 1,5552	uleiul eteric de *Acorus calamus* (rădăcini)	B. S. Rao şi colab. (1934, 1937)
p.t. 101—101,5 °C	lemnul de *Sorbus aucuparia*	H. Erdtman şi colab. (1963); M. Nilsson şi T. Norin (1963)
p.f.$_{10}$ 129—130 °C	ulei eteric de *Eriostemon crowei*	A. R. Penfold şi colab. (1922, 1938/39)
p.f. 285 °C d_{15}^{15} 1,1598 n_D^{25} 1,52778	ulei de *Anethum, Crithmum maritimum, Bamba, Ligusticum scoticum, Orthodon formosanum, Laurelia serrata*	H. Thomas (1904); D. B. Spoelstra (1929); T. Kariyone şi H. Teramoto (1939); Y. Fujita (1947); M. E. Gonzales şi A. L. Montes (1955)
p.f. 248—250°C	ulei de arnica şi de alte *Compositae*	G. Klein (1932)

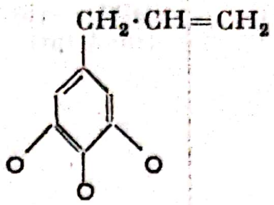
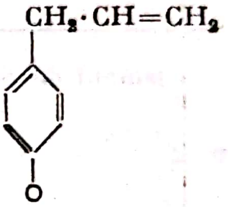
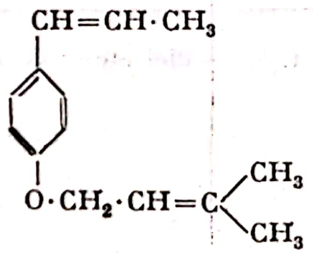
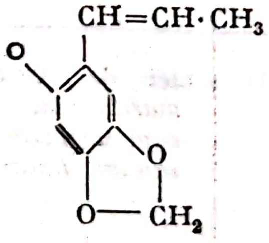
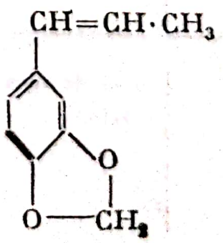
Denumirea substanței	Formula chimică
Elemicină (3,4,5-Trimetoxi-1-alil-benzen) (probabil identic cu calamolul)	
Estragol	
Feniculină (p-Anetol-prenil-eter)	
Izomiristicină (3,4-Metilendioxi-6-metoxi-1-propenil-benzen)	
Izosafrol (3,4-Metilendioxi-1-propenil-benzen	

Tabela 27 (continuare)

Constatate fizice	Găsit în	Autori
p.f. 152–156 °C d_{20} 1,063 n_D 1,52848	uleiul de *Manila-elemi*, de camfor, de *Melaleuca bracteata*, rizomi de *Acorus calamus*	F. W. Semmler (1908); S. S. Pickles (1912); A. R. Penfold și colab. (1950); M. Quadrat-I-Khuda și colab. (1939)
p.f. 215–216°C d_{15} 0,9720 n_D^{16} 1,5237	ulei de estragon, fenchel, anason și alte uleiuri eterice	G. Klein (1932)
p.t. 23,5–24,5 °C p.f.$_5$ 147 °C d_{15} 0,967	uleiul de molură	E. Takens (1929); E. Späth și I. Bruck (1938)
p.t. 44 °C p.f.$_{18}$ 166 °C $n_D^{45,5}$ 1,56551	ulei de muscat și de *Anethum graveolens*	Schimmel (1927); B. S. Rao și K. S. Subramanian (1937)
p.t. 6,7 °C p.f. 253–254°C d_4^{20} 1,122 n_D^{20} 1,5782	uleiul ylang-ylang, fructele *Illicium religiosum*, rădăcini de *Ligusticum acutilobum*	H. I. Waterman și R. Priester (1928); S. Y. Chen (1930); T. Noguchi și colab. (1937)

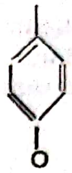
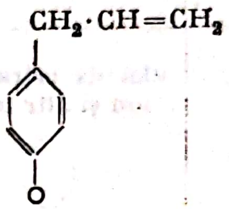
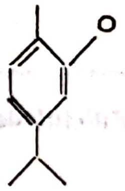
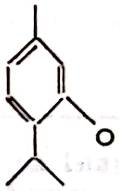
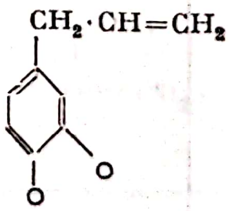
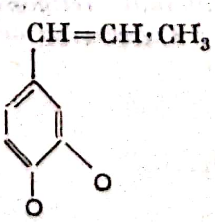
Denumirea substanței	Formula chimică
p-Metilanisol (*p*-Metoxitoluen)	
Metil-chavicol (Esdragol, Estragol, *p*-Metoxi-alilbenzen)	
Metileter al carvacrolului	
Metileter al timolului	
Metil-eugenol (Metoxi-eugenol)	
Metil-izoeugenol (Metoxi-izoeugenol) (cis și trans)	 trans cis

Tabela 27 (continuare)

Constatate fizice	Găsit în	Autori
p.f. 176,5 °C d^{25} 0,9757	ulei de ylang-ylang	G. Klein (1932)
p.f. 213—215°C d_{25}^{25} 0,9600 n_{D}^{20} 1,51372	uleiul de estragon, anason, basil şi terebentină şi din frunzele de *Fagara mantshurica*	E. Grimaux (1893); T. Hasselstrom şi B. L. Hampton (1938); R. Goto (1941)
p.f. 216 °C	lemnul de *Chamaecyparis notokaënsis*	S. R. Duff şi H. Erdtman (1959)
p.f. 216 °C	ulei eteric de *Crithmum maritimum* şi *Orthodon hadai*	M. Delépine (1910); Y. Fujita (1947)
p.f.$_{11}$ 128—129 °C d_{4}^{15} 1,0386 n_{D}^{17} 1,5383	uleiul de citronelle şi de *Dacrydium Franklini* şi numeroase alte uleiuri eterice	I. Bertram şi E. Gildemeister (1889); G. Klein (1932); W. Karrer (1958)
p.t. 16—17 °C d_{4}^{20} 1,0528 n_{D}^{20} 1,5692 p.t. 5,5—6,5°C p.f. 270 °C	uleiul eteric din *Cymbopogon javenensis*, *Asarum arifolium*, *Melaleuca bracteata* şi altele	E. R. Miller (1902); E. Gildemeister şi F. Hoffmann (1910); Y. Fujita (1947); A. R. Penfold şi colab. (1951, 1954)

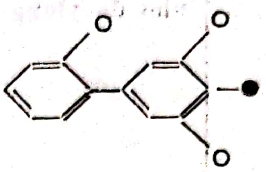
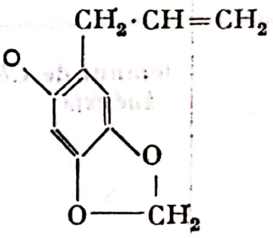
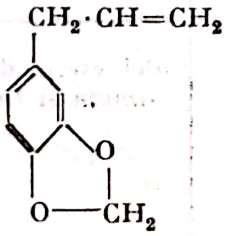
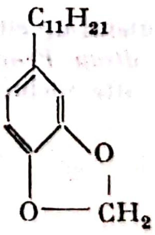
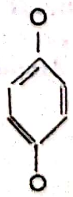
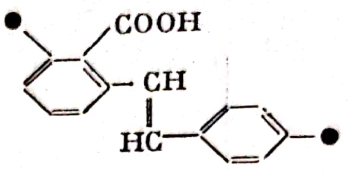
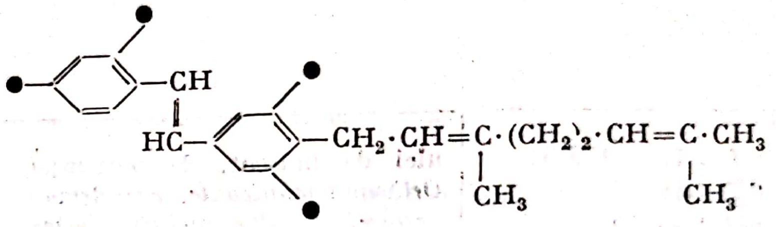
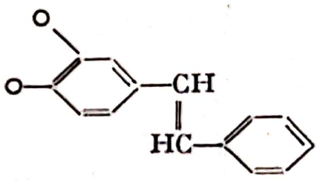
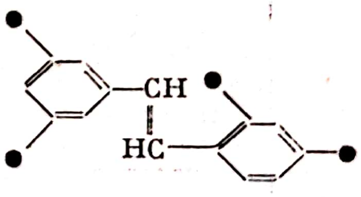
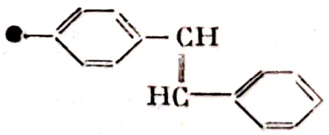
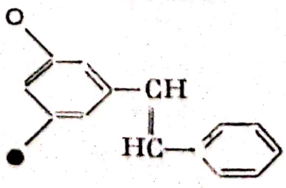
Denumirea substanței	Formula chimică
Metoxi-aucuparină	
Miristicină (3,4-Metilendioxi-6-metoxi-1-alil-benzen)	 $CH_2 \cdot CH=CH_2$ O O O CH_2
Safrol (3,4-Metilendioxi-1-alil-benzen)	 $CH_2 \cdot CH=CH_2$ O O CH_2
1-Undecenil-3,4-metilendioxi-benzen	 $C_{11}H_{21}$ O O CH_2
Veratrol (p-Dimetoxibenzen)	

Tabela 27 (continuare)

Constatate fizice	Găsit în	Autori
p.t. 120—122°C d_4^{20} 1,0521 n_D^{20} 1,5616	lemnul de *Sorbus aucuparia*	H. Erdtman şi colab. (1963); M. Nilsson şi T. Norin (1963)
p.f.$_{40}$ 711—173 °C d_{20}^{20} 1,1437 n_D^{20} 1,54032	ulei de muscat, de pătrunjel *Orthodon tenuicaule, Eriostemon crowei* şi alte uleiuri eterice	F. W. Semmler (1890); F. B. Power şi A. H. Salway (1907); H. Thomas (1903); J. Huzita (1940); J. Gattefosse şi G. Igolen (1946)
p.t. 11 °C p.f. 234,5 °C d_4^{20} 1,100 n_D^{20} 1,5381	uleiul de sasafras, cinamon, anason şi altele	I. F. Eykman (1890); P. A. Foote (1936); T. Ikeda şi colab. (1940); M. J. Hickey (1948); A. H. de Souza (1952)
p.t. 37—38 °C	fructele de *Piper longum*	V. G. Gokhale şi colab. (1949)
p.t. 22°C p.f. 205—206°C	seminţe de *Sabadilla officinalis*	G. Klein (1932)

Tabela

Stilbeni întîlniţi

Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid hidrangeaic	
Cloroforină	 CH HC CH₂·CH=C·(CH₂)₂·CH=C·CH₃ CH₃ CH₃
3,5-Dimetoxi-stilben (eter dimetilic al pinosilvinei)	
Hidroxiresveratrol	
4-Hidroxistilben	
3-Metoxi-5-hidroxi-stilben (eter monometilic al pinosilvinei)	

Constante fizice	Găsit în	Autori
foițe (alcool) p.t. 180 °C	*Hydrangea opuloides* (flori)	Y. Asahina și J. Asano (1929/30)
p.t. 157—159°C	*Chlorophora excelsa* (lemn)	M. F. Grundon și F. E. King (1949/50)
prisme (alcool) p.t. 56—57 °C	*Pinus palustris, nigra* și *griffithii* (lemn)	H. Erdtman (1943); V. B. Mahesh și T. P. Seshadri (1955)
p.t. 199,5 °C	*Veratrum grandiflorum* (rădăcini), *Toxylon pomiferum* (lemn)	M. Takaoka (1940); R. A. Barnes și N. N. Gerber (1955)
p.t. 186—187 °C	*Pinus griffithii*	V. B. Mahesh și T. R. Seshadri (1955)
p.t. 122—123°C	*Pinus* dif. soiuri (lemn) (0,2—0,5 %)	H. Erdtman (1939, 1943); J. C. Alvarez și colab. (1951); M. Sogo și K. Hata (1954); T. Kondo și H. Ito (1956)

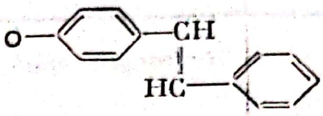
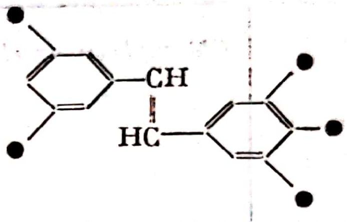
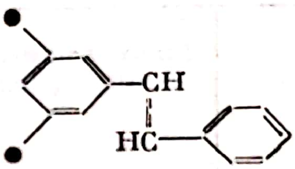
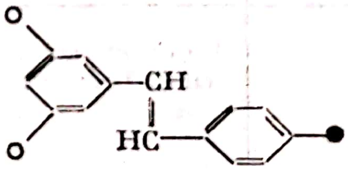
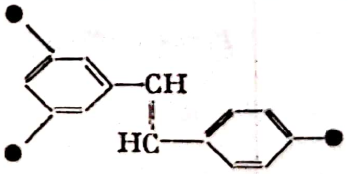
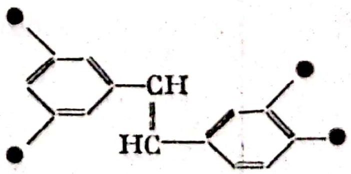
Denumirea substanței	Formula chimică
4-Metoxistilben	
3,5, 3′,4′,5′-Pentahidroxistilben	
Pinosilvină	
Petrostilben	
Resveratrol	
3,5,3′,4′-Tetrahidroxistilben	

Tabela 28 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 136—137°C	*Pinus griffithii* (lemn)	V. B. Mahesh și T. R. Seshadri (1955)
ace (apă) p.t. 245 °C (desc)	*Vouacapoua macropetala* (lemn) (0,3 %)	F. E. King și colab. (1956)
foițe (benzen) p.t. 155,5—157 °C	*Pinus silvestris, nigra, pentaphylla, albicaulis* și *griffithii* (lemn) (0,25 %)	H. Erdtman (1939, 1943); G. Lindstedt (1951); M. Sogo și K. Hata (1954); V. B. Mahesha și T. R. Seshadri (1955)
p.t. 85—88 °C	*Pterocarpus santalinus* și alte soiuri (lemn) (0,2—0,5 %)	E. Späth și colab. (1940/41); F. E. King și colab. (1953)
foițe (alcool) ace (apă) p.t. 261 °C	*Veratrum grandiflorum* (rădăcini) (0,1 %)	M. Takaoka (1940/41)
plăci (apă) p.t. 229°C (desc)	*Vouacapoua macropetala* și *americana* (lemn) (0,05—0,22 %)	F. E. King și colab. (1956)

Ca şi în cazul alcoolilor inferiori, unele aldehide şi cetone inferioare apar în uleiuri eterice probabil şi în urma unor procese de transformare în timpul prelucrării materialului vegetal.

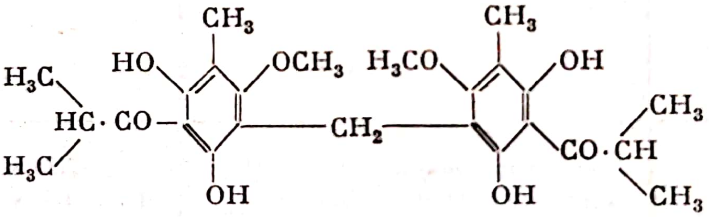
Existenţa aldehidei formice în frunzele plantelor este îndoielnică, deoarece toate indicaţiile obţinute cu privire la prezenţa ei sînt nesigure (E. I. Rabinowitch, 1945). În cantităţi mici aldehida formică pare să existe în unele uleiuri eterice. De asemenea apariţia furfurolului s-ar putea datora formării lui din pentoze în decursul operaţiilor de prelucrare.

Principalele aldehide şi cetone identificate în uleiuri eterice, răşini şi diferite organe vegetale sînt date în tabelele 29 şi 30.

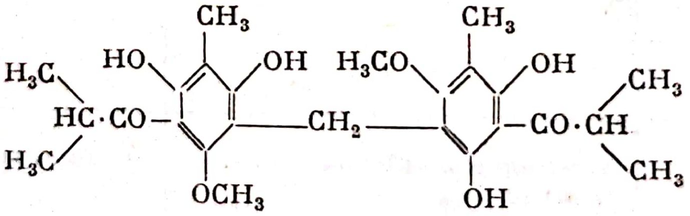
În această grupă de derivaţi carbonilaţi sînt încadrate şi unele hidroxi-aldehide şi hidroxi-cetone ce nu fac parte din glucide.

Prezenţa aldehidei glicolice în plante nu a fost semnalată decît într-un singur caz (v. tabela 29), dar constituie probabil un produs intermediar în biosinteza pentozelor (J. Marmur şi F. Schlenk, 1951 ; L. Hough şi J. K. N. Jones, 1951).

Se remarcă existenţa în uleiurile eterice a numeroşi derivaţi ai acetofenonei şi numeroase alte cetone aromatice. Au fost încadrate în grupa cetonelor din uleiuri eterice şi cetone superioare, ca protocosina (v. tabela 30). Protocosina este însoţită în florile femele de *Hagenia abyssinica* de α şi β-cosină, care iau naştere din protocosină (B. A. Hems şi A. R. Todd, 1937)



α-Cosină



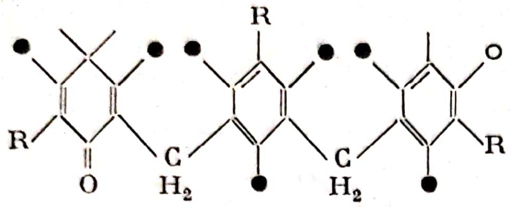
β-Cosină

Precum se vede α- şi β-cosina sînt izomere, deosebindu-se prin poziţia grupării $-OCH_3$ şi a uneia din grupările $-OH$ de pe primul nucleu aromatic.

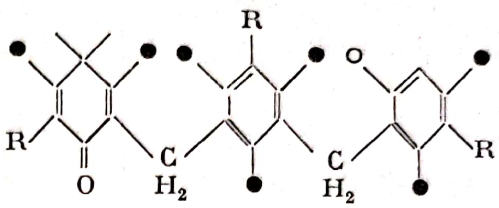
În rizomii de *Dryopteris* (*Aspidium*) *filix mas* se găsesc numeroase cetone care derivă de la floroglucină şi anume : *acid filixic*, *acid flavaspidic*, *albaspidină*, *aspidină*, *aspidinol*, *desaspidină*, *floraspidinol*, *floraspină*, *floraspironă*, *floropironă* şi *para-aspidină*, ale căror formule sînt date în tabela 30.

Cercetări mai recente au arătat că acidul filixic nu este cum s-a crezut o substanţă unitară, ci un amestec format din şase substanţe homologe, principalele trei fiind numite *acid filixic BBB*, *PBB* şi *PBP* (A. Penttilä şi J. Sundman, 1961—1963).

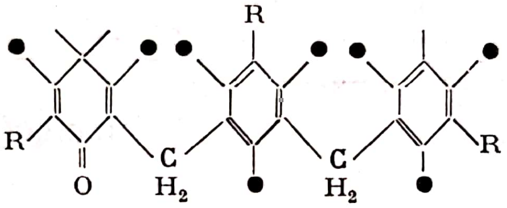
Din rădăcinile de *Dryopteris austriaca* au fost izolaţi mai nou încă alţi derivaţi ai floroglucinei cu trei şi patru nuclee (A. Penttilä şi J. Sundman, 1963) şi anume:



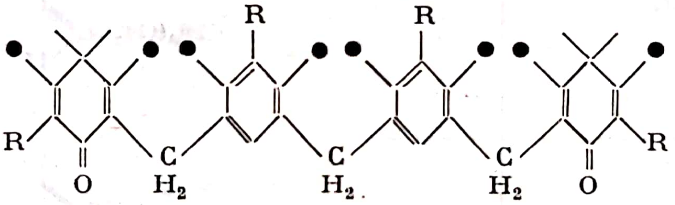
Trisaspidină p.t. 156—159°



Trisdesaspidină p.t. 143—146° (desc.)



Acid trisflavaspidic p.t. 169—174° (desc.)



Acid metilen-bis-nor-flavaspidic p.t. 158—165.

$R = COC_3H_7$

Acestor ceto-derivaţi ai floroglucinei se datorește acţiunea antihelmintică a extractelor de *Dryopteris*.

ACIZI ŞI ESTERI

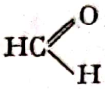
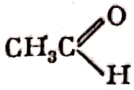
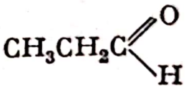
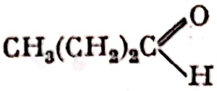
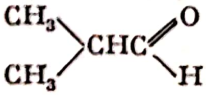
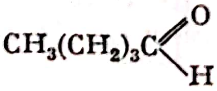
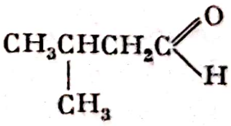
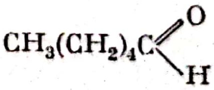
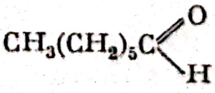
Acizi liberi se găsesc de obicei numai în cantitate mică în uleiurile eterice. Prezenţa lor se datorește probabil, cel puţin în parte, hidrolizei esterilor. Numai în cazuri mai rare se găsesc acizi liberi în cantitate mai mare; astfel uleiul eteric din rădăcinile de *Iris* conţine 85% acid miristic, uleiul eteric de *Valeriana mexicana* conţine 89% acid izovalerianic, uleiul eteric din fructele de *Morinda citrifolia* conţine 90% acizi diferiţi etc.

Cel mai frecvent se întîlnesc în uleiuri eterice acizi alifatici saturaţi şi nesaturaţi precum şi acizi aromatici, toţi monobazici. Mai rare sînt cazurile cînd apar acizi bibazici, cum sînt acizii adipic, pimelic şi succinic.

În rășini apar de asemenea unii dintre acizii întîlniţi în uleiuri eterice, dar majoritatea lor sînt acizi rezinici de natură terpenoidică, descrişi la

Tabela

Principalele aldehide, hidroxi-aldehide și ceto-aldehide din uleiuri

Denumirea substanței	Formula chimică
Aldehide alifatice saturate	
formică (metanal)	
acetică (etanal)	
propilică (propanal)	
butirică, n (butanal)	
izobutirică	
valerianică, n (pentanal)	
valerianică, izo (3-metil-butanal)	
capronică (hexanal)	
heptilică (heptanal, oenantol)	

eterice, rășini și alte surse vegetale (în ordinea gr. mol. crescînde)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. —21 °C	ulei eteric de *Monarda fistulosa* și *punctata*, *Achillea millefolium*, *Pinus jeffreyi*	Schimmel (1920); R. E. Kremers (1921); A. A. Harwood (1931); W. Sondern (1933)
p.f. 21 °C	uleiuri eterice din fructe și frunze	I. B. Biale și F. T. Weiss (1939); A. I. Haagen-Smit și colab. (1945, 1949); I. W. White (1950); F. E. Huelin (1952)
p.f. 49 °C d^{20}_{4} 0,8066 n^{20}_{D} 1,3636	uleiuri eterice din mere, ceapă, algele *Ulva pertusa*	E. F. Kohman (1947); F. E. Huelin (1952); T. Katayama (1956)
p.f. 75 °C d^{20}_{4} 0,8170 n^{20}_{D} 1,3843	ulei eteric de *Eucalyptus globulus*, *Melaleuca leucadendron*, *Monarda fistulosa* și alte uleiuri eterice	R. Voiry (1886); H. Franzen (1921); S. Takei și colab. (1934); L. Bézenet (1946); K. Dakashinamurti (1953)
p.f. 63—65 °C	ulei eteric de *Datura stramonium*, *Pinus jeffreyi*, frunze de tutun, *Ulva pertusa* și alte uleiuri eterice	A. Sivolobov (1916); C. W. Sondern (1933); S. Takei și colab. (1934); T. Katayama (1956); I. Onichi și M. Nagasava (1956)
p.f. 104 °C d^{20}_{n} 0,8095 n^{20}_{D} 1,3944	ulei eteric de *Eucalyptus globulus*, *Melaleuca leucadendron*, *Quercus sessiliflora*, *Ocotea pretiosa*	R. Voiry (1886); H. Franzen (1921); M. J. Kickey (1948)
p.f. 93 °C n^{20}_{D} 1,3923	ulei de levănțică, citronella și alte uleiuri eterice	L. Bénezet (1943); H. Bohnsack (1943)
p.f. 131 °C d^{20}_{n} 0,8176 n^{20}_{D} 1,4068	ulei eteric de *Eucalyptus globulus*, *Quercus sessiliflora*, *Cinnamomum camphora*	Ch. E. Burke și Ch. C. Scalione (1915); H. Franzen (1921); K. Ono și M. Imoto (1939)
p.f. 152—155 °C	ulei eteric de *Hyacinthus orientalis*, ulei de ylang-ylang	L. Hoejenbos și A. Coppens (1931); L. S. Glichitch și Y. R. Naves (1932)

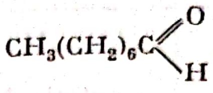
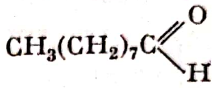
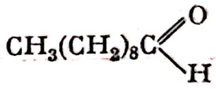
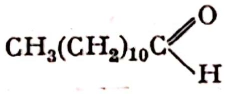
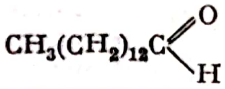
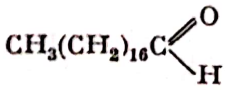
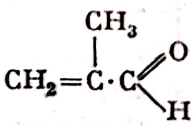
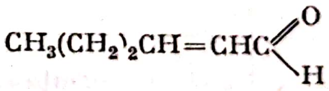
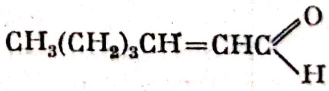
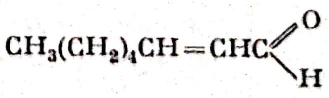
Denumirea substanței	Formula chimică
caprilică (octanal)	 $CH_3(CH_2)_6C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
pelargonică (nonilică, nonanal)	 $CH_3(CH_2)_7C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
caprinică (decilică, decanal)	 $CH_3(CH_2)_8C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
laurică (dodecanal)	 $CH_3(CH_2)_{10}C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
miristică (tetradecanal)	 $CH_3(CH_2)_{12}C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
stearică (octadecanal)	 $CH_3(CH_2)_{16}C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
Aldehide alifatice nesaturate Metacroleină (metacrilică, artemisal)	 $CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}\cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
2-Hexen-1-al (aldehida frunzelor)	 $CH_3(CH_2)_2CH{=}CHC\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
2-Hepten-1-al	 $CH_3(CH_2)_3CH{=}CHC\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$
2-Octen-1-al	 $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHC\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$

Tabela 29 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 171°C d^{20} 0,8271 n_D^{20} 1,4217	uleiuri eterice din fructele de *Citrus* sp., ulei de levănţică şi citronella, *Xanthoxylum rhetsa*	E. K. Nelson (1934); E. Guenther şi E. E. Langenau (1943); L. Bénezet şi colab. (1946, 1955); Y. R. Naves (1950)
p.f. 185–190°C d_4^{15} 0,8277 n_D^{20} 1,4245	uleiuri eterice din fructele de *Citrus* sp., *Pinus sabiniana*, *Eremocitrus glauca*	Schimmel (1901, 1902); S. M. Gordon (1928); H. V. Poore (1932); A. H. Uhl (1935); L. F. Hitchcock şi T. G. H. Jones (1937)
p.f. 207–209°C d_4^{15} 0,8361 n_D^{15} 1,42977	uleiuri eterice din fructele de *Citrus* sp., *Acacia farnesiana*, *Pinaceae*, *Rutaceae* şi alte uleiuri eterice	K. Stephan (1900); K. Walbaum (1903); G. Klein (1932)
p.t. 44,5 °C $p.f._{22}$ 142–143 °C	uleiuri eterice din fructele de *Citrus* sp., *Pinus* sp.	E. Guenther şi E. E. Langenau (1943); Y. R. Naves (1947); A. I. Haagen-Smit şi colab. (1947)
p.t. 23,5 °C	ulei eteric de *Ocotea usambarensis*, *Pinus sabiniana*, *Cinnamomum camphora*	R. Schmidt şi K. Weilinger (1906); A. H. Uhl (1935); T. Ikeda (1942)
p.t. 38 °C	ulei eteric de *Cinnamomum camphora*, *Evernia prunastri*	M. Stoll şi W. Scherrer (1938); T. Ikeda şi colab. (1942)
p.f. 73,5 °C	ulei eteric de *Artemisia tridentata*	M. Adams şi F. S. Oakberg (1934); C. R. Kinney şi colab. (1941)
p.f. 150 °C d_4^{20} 0,8491	uleiuri eterice din multe frunze şi fructe	Th. Curtius şi H. Franzen (1911); S. Takei şi colab. (1934); W. Nye şi H. A. Spoehr (1943); A. I. Haagen-Smit şi colab. (1949); J. W. White (1950); R. T. Major şi colab. (1963)
p.f. 165–167 °C	ulei eteric din fasolea soia	C. J. Martin şi colab. (1948)
$p.f._{14}$ 83 °C	ulei eteric de *Achasma walang*	P.v. Romburgh (1938)

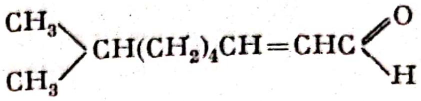
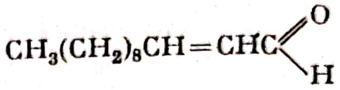
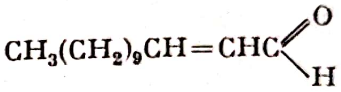
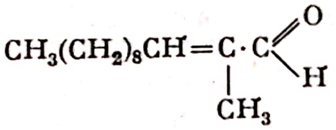
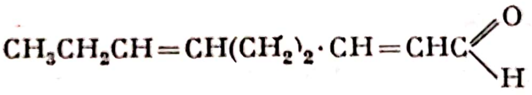
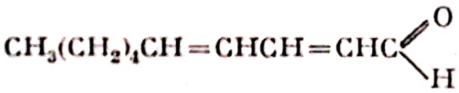
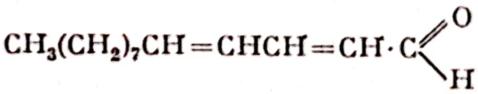
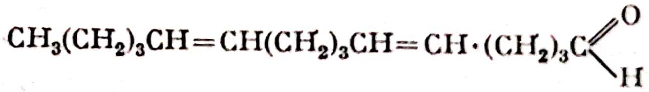
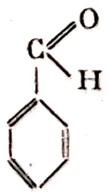
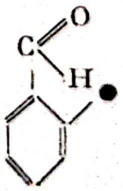
Denumirea substanței	Formula chimică
8-Metil-2-nonen-1-al	 $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH(CH_2)_4CH{=}CHC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
2-Dodecen-1-al	 $CH_3(CH_2)_8CH{=}CHC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
2-Tridecen-1-al	 $CH_3(CH_2)_9CH{=}CHC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
2-Metil-2-decen-1-al	 $CH_3(CH_2)_8CH{=}\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
2,6-Nonadien-1-al (ald. frunzelor de viorele)	 $CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_2\cdot CH{=}CHC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
2,4-Decadien-1-al	 $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH{=}CHC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
2,4-Tridecadien-1-al	 $CH_3(CH_2)_7CH{=}CHCH{=}CH\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
5,10-Pentadecadien-1-al	 $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_3CH{=}CH\cdot(CH_2)_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$
Aldehide aromatice, alchil-aromatice și derivați C_7 benzoică	
salicilică (o-hidroxi-benzoică)	

Tabela 29 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	ulei eteric de *Coriandrum sativum*	A. J. Carlblom (1936)
p.f.$_{8}$ 120–125 °C	ulei eteric de *Eryngium foetidum*, *Achasma walang*	D. R. Koolhaas (1932); P.v. Romburgh (1938)
p.f.$_{10}$ 115–118 °C	ulei eteric din seminţele de Şunguli	M. A. Iskenderov (1938)
p.f.$_{10}$ 118–124 °C	ulei eteric din seminţele de Şunguli	,,
p.t.$_{12}$ 89–90 °C	ulei eteric de *Viola odorata*	L. Ruzicka şi colab. (1938, 1944)
p.f. 64–65 °C	ulei eteric din fasolea soia, *Arachis hypogaea*	R. J. Stapf şi B. F. Daubert (1950); D. Lefort (1954)
p.f.$_{10}$ 135–137 °C	ulei eteric din seminţele de Şunguli	M. A. Iskenderov (1938)
ulei	ulei de terebentină de *Abies pectinata*	A. Wienhaus şi K. Mucke (1942,
p.f. 179 °C d^{15}_{15} 1,0496 n^{21}_{D} 1,5460	numeroase plante liber şi sub formă de glicozid	A. Coppens şi L. Hoejenbos (1939); H. Bohnsack (1943); M. I. Hickey (1943); C. E. Bradley şi A. I. Haagen-Smit (1949)
p.f. 196–197 °C d^{20}_{4} 1,1674 n^{20}_{D} 1,574	ulei eteric de *Spirea* sp., *Cinnamomum cassia*, *Ceanothus velutinus* şi alte uleiuri eterice	Pagenstecher (1835); W. Wicke (1852); D. F. Dodge şi A. E. Sherndal (1916); I. W. Richards şi E. V. Lynn (1934); I. Onishi şi K. Yamamoto (1956)

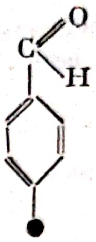
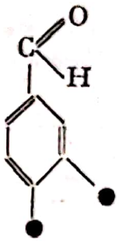
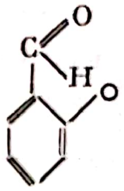
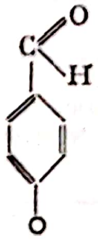
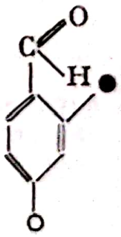
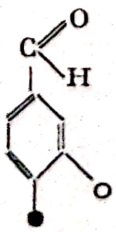
Denumirea substanţei	Formula chimică
p-hidroxi-benzoică	
protocatechică	
C_8 o-anisică (2-metoxibenzoică)	
p-anisică (4-metoxibenzoică)	
4-metoxi-salicilică	
Vanilină (3-metoxi-4-hidroxi-benzoică)	

Tabela 29 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 116 °C	rășina de *Xanthorrhea hastilis, Papaver somniferum, Sphagnum*	M. Bamberger (1893); H. Schmid și P. Karrer (1945); S. M. Manskaia și T. V. Drozdova (1956)
p.t. 153–154°C (desc.)	semințele de *Cichorium intybus*	V. Grafe (1937)
p.t. 35 °C	ulei eteric de *Cinnamomum cassia*	F. D. Dodge (1919)
p.f. 246–248°C	ulei de anason, sternanis, *Clausena anisata* și alte uleiuri eterice	Schimmel (1904/1911); H. Walbaum (1909, 1930); E. Gildemeister (1910); J. N. Birkinshaw și colab. (1944, 1955); T. M. Meyer (1947); T. Katayama (1956)
p.t. 41 –42 °C	ulei eteric de *Chlorocodon whiteii, Decalepsis hamiltonii, Periploca graeca* și alte uleiuri eterice	E. Goulding și R. G. Pelly (1908); M. G. S. Rao și M. S. Iyengar (1923); Th. Solacolu și colab. (1935); A. T. Dutta și colab. (1938); P. S. Rao (1949); T. Tagasago și M. Kotake (1956)
p.t. 80,5 °C	numeroase uleiuri eterice, rășini și balsamuri, liberă și sub formă de glicozid	T. Tiemann și W. Haarmann (1874, 1876); E. Gildenmeister (1910); G. Klein (1932)

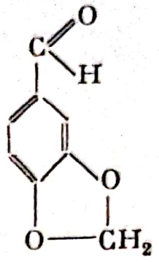
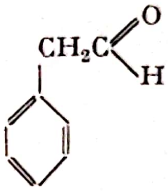
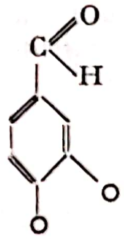
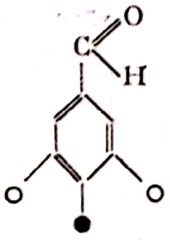
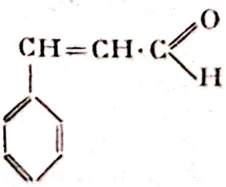
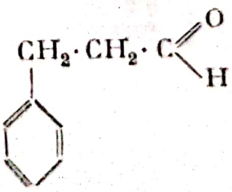
Denumirea substanţei	Formula chimică
Piperonal (heliotropină, 3,4-metilen-dioxi-benzoică)	
Fenilacetaldehidă (feniletilică)	
C_9 veratrică (3,4-dimetoxi-benzoică, metilvanilină)	
siringică (3,5-dimetoxi-4-hidroxi-benzoică)	
cinamică	
hidrocinamică	

Tabela 29 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 37 °C p.f 263 °C	ulei eteric de *Robinia pseudacacia*, *Spirea ulmaria*, *Eryngium poterium* și alte uleiuri eterice, îndeosebi din flori	F. Elze (1910); E. Gildemeister (1910); T. Ikeda și colab. (1942); R. Salgues (1955)
p.t. 33–34 °C	ulei de trandafiri (urme)	E. S. Guenther și R. Garnier (1931)
p.t. 43–45 °C	ulei eteric de *Cymbopogon javanensis*, *Eryngium poterium*	H. Walbaum și O. Huthig (1902); J. J. Hofman (1919); R. Salgues (1955)
p.t. 111,5–113 °C	pereții celulari de *Sphagnum*	S. M. Manskaia și T. V. Drozdova (1956)
p.f. 250–251 °C d^{15} 1,054–1,058 n_D^{20} 1,61949	ulei eteric de *Cinnamomum ceylanicum*, *Cassia* sp., și alte uleiuri eterice	J. Dumas și E. Péligot (1834); C. Bertagnini (1853); R. F. Bacon (1911); E. Klein (1932)
p.f. 223–224 °C d^{15} 1,030	ulei eteric de *Cinnamomum ceylanicum*	Schimmel (1902)

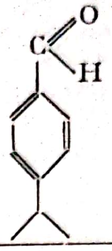
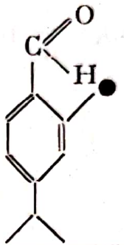
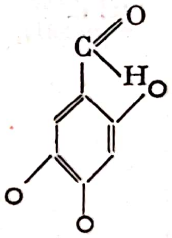
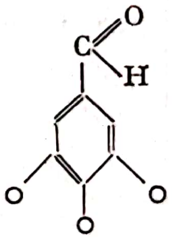
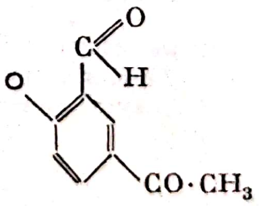
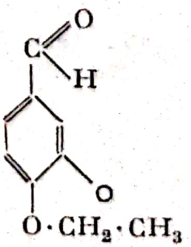
Denumirea substanţei	Formula chimică
C_{10}	
cuminică (p-izopropil-benzoică)	
Macroponă (2-hidroxicuminică)	
asarilică (2,4,5-trimetoxi-benzoică, asaronaldehidă, gazarină)	
3,4,5-trimetoxi-benzoică	
3-acetil-6-metoxi-benzoică	
Etilvanilină (3-metoxi-4-etoxi-benzoică)	

Tabela 29 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 237–238°C d^{15} 0,9818 n_D^{20} 1,5301	ulei eteric din semințe de *Cuminum cyminum* și numeroase alte uleiuri eterice	Ch. Gerhardt și A. Cahours (1841); J. Benezet (1943); E. E. Bradley și A. I. Haagen-Smit (1949); Y. R. Naves și P. Ardizio (1950)
p.f.$_2$ 108 °C	ulei eteric de *Eucalyptus cneorifolia*	F. Reutov (1939); A. J. Birch și P. Elliott (1954)
p.t. 114 °C	ulei eteric de *Asarum europaeum* și *Acorus calamus* (rădăcini)	S. Gerö (1929); V. Bruckner și T. Szeki (1932); N. C. Kelkar și B. S. Rao (1934)
p.t. 74–77 °C	ulei eteric de *Cymbopogon* sp.	W. J. v. Eerde (1927)
p.t. 143–144°C	frunzele de *Encelia farinosa*	R. Gray și J. Bonner (1948)
p.t. 64–65 °C	ulei eteric de *Liquidambar orientale* (?)	W. v. Miller (1877)

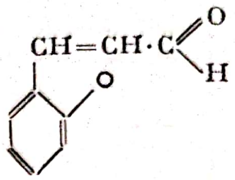
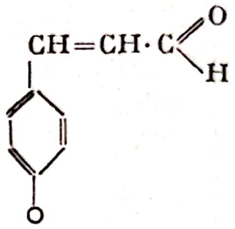
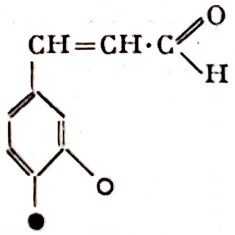
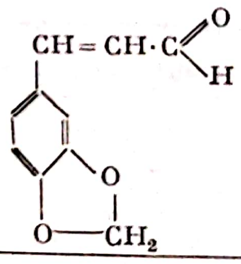
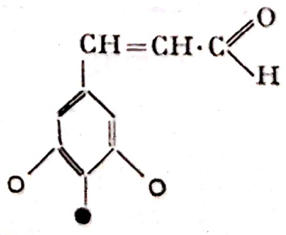
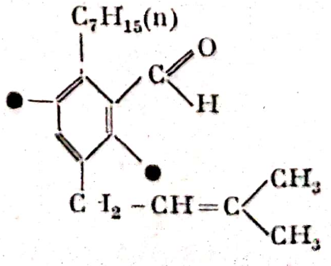
Denumirea substanței	Formula chimică
o-metoxi-cinamică	
p-metoxi-cinamică	
ferulică (coniferilică)	
3,4-metilendioxicinamică (piperonilacroleină)	
C_{11} sinapinică (sinapică)	
C_{19} Flavoglaucină	

Tabela 29 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 46 °C p.f.$_{12}$ 160 °C	ulei eteric de *Cinnamomum cassia*	Rochleder (1859); J. Bertram şi R. Kürsten (1895); R. C. Darlington şi B. V. Christensen (1944)
p.t. 58 °C	ulei eteric de *Artemisia dracunculus*	M. Daufresne (1908)
p.t. 84 °C p.f. 175 °C	uleiuri eterice din *Pinaceae*, scoarţa de *Acer* sp.	L. Ellmer (1948); R. A. Black şi colab. (1953)
p.t. 84,5—85,5°C	ulei eteric de *Cinnamomum camphora*	T. Ikeda şi colab. (1942)
p.t. 108 °C	*Quercus stellata* şi *alba*, *Acer saccharum*, *Juglans cinerea* şi *nigra*, *Avodiré* şi *Mahagoni* din Filipine	R. A. Black şi colab. (1953).
p.t. 103—105°C	*Aspergillus glaucus*, *echinulatus* şi alte sp.	H. Raistrick şi colab. (1934, 1937, 1939); A. Quilico şi colab. (1943, 1949, 1954/55)

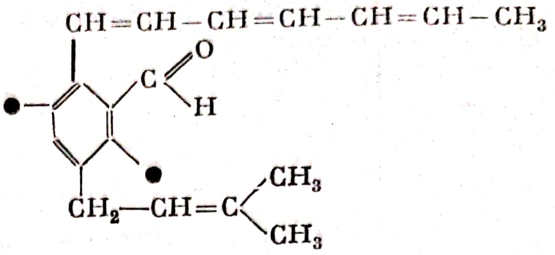
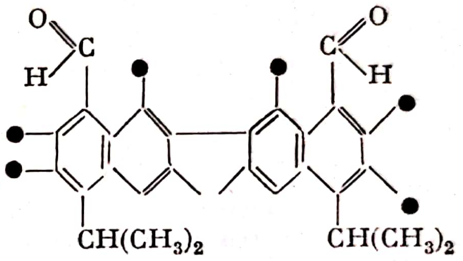
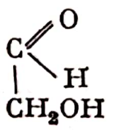
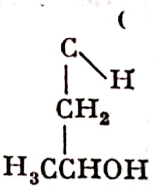
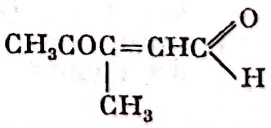
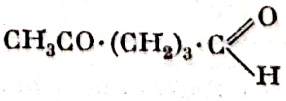
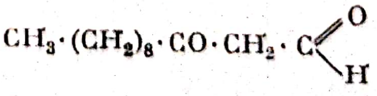
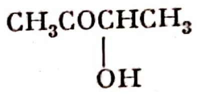
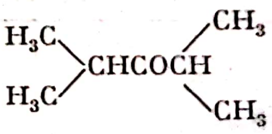
Denumirea substanței	Formula chimică
Auroglaucină	
C_{30} Gosipol	
Hidroxi-aldehide glicolică	 $CH_2OH-C(=O)H$
β-hidroxi-butirică (aldol)	 $H_3CCHOH-CH_2-C-H$
Ceto-aldehide sioică (sioiu-aldehidă)	 $CH_3COC(CH_3)=CHC(=O)H$
Soianal	 $CH_3CO\cdot(CH_2)_3\cdot C(=O)H$
3-Oxo-dodecanal	 $CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(=O)H$

Tabela 29 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 152–153°C	*Aspergillus glaucus, echinulatus* și alte sp.	H. Raistrick și colab. (1934, 1937, 1939); A. Quilico și colab. (1943, 1949, 1954)
p.t. 187 °C (din acid acetic)	semințe de *Gossypium* sp.	L. Marchlevski (1899); M. Podolskaia (1936, 1940); R. Adams și colab. (1938); Ch. H. Boatner și colab. (1944, 1949); M. Iwai și K. Nakamura (1949); A. V. Pizarro (1951/52); J. D. Edwards (1960)
p.t. 76 °C	frunzele de *Sambucus nigra*	P. Mazé (1920)
p.f.$_{12}$ 72 °C	bacilii tuberculozei	J. Kasuya (1940)
–	fasolea soia	M. Nakajima și S. Takei (1951)
p.f. $_{18}$ 94–95°C	fasolea soia	Kurono (19
p.t. 6–8 °C (polimerizare)	ulei eteric de *Houttuynia cordata*	J. Isogai (1953); T. Kosuga (1953)

Tabela

Principalele cetone şi hidroxi-cetone din uleiuri

Denumirea substanţei (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Cetone alifatice saturate	
Acetonă (Propanonă)	CH_3COCH_3
Acetoină (3-Hidroxi-2-butanonă)	 $CH_3CO\underset{\substack{\vert \\ OH}}{C}HCH_3$
2-Decanonă (Metil-n-octil-cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_7CH_3$
Diacetil (2,3-Butandionă)	$CH_3COCOCH_3$
Diizopropilcetonă	
2-Heptanonă (Metil-n-amilcetonă)	$CH_3CO(CH_2)_4CH_3$
2-Nonanonă (Metil-n-heptil-cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_6CH_3$

30

eterice, rășini și diferite țesuturi vegetale

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 56 °C d_4^{20} 0,7906 n_D^{20} 1,3591	mere și multe uleiuri eterice	P. van Romburgh (1894); Gershoff (1908); I. W. White (1950); F. E. Huelin (1952); D. F. Meigh (1953)
p.f. 145 °C n_D^{20} 1,4178	frunze de fasole, porumb, struguri, la germinația multor semințe, bacterii anaerobe	P. Mazé (1920); M. Lemoigne și P. Monguillon (1930); A. I. Haagen-Smit și colab. (1949); A. R. Prevot și J. Taffanel (1946)
p.f. 214–215°C p.f.$_{10}$ 90,5°C d_4^{20} 0,8237 n_D^4 1,4252	ulei eteric de *Ruta graveolens* și *montana*	A. St. Pfau (1932)
p.f. 88 °C d_4^{20} 0,975 n_D^{20} 1,3927	numeroase uleiuri eterice, fructele de *Pinus silvestris*	E. Gildemeister (1910); A. Coppens și L. Hoejenbos (1939); H. Bohnsack (1943); W. Strubell (1956)
p.f. 135–140 °C n_D^{21} 1,4007	ulei de levănțică	T. A. Stadler (1960)
p.f. 151,5 °C	ulei de levănțică, *Ruta graveolens*, garoafe și cinamon	E. Gildemeister (1910); A. St. Pfau (1939)
p.f.$_{10}$ 74 °C d_4^{20} 0,8213 n_D^{20} 1,4207	ulei de garoafe, *Ruta* sp., *Boronia ledifolia*	H. Thomas (1901); J. Houben (1902); A. R. Penfold și F. R. Morrison (1949); A. F. Costa și J. C. do Vale (1954)

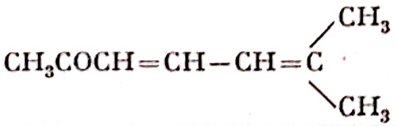
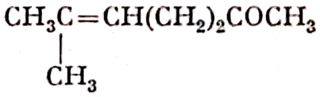
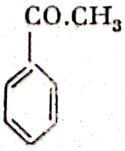
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
2-Octanonă (Metil-n-hexil-cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_5CH_3$
3-Octanonă (Etil-n-amil-cetonă)	$CH_3CH_2CO(CH_2)_4CH_3$
2-Pentanonă (Metil-n-propil-cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$
2-Tridecanonă (Metil-n-undecil-cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_{10}CH_3$
2-Undecanonă (Metil-n-nonil-cetonă, luparonă)	$CH_3CO(CH_2)_8CH_3$
Cetone alifatice nesaturate Metilheptadienonă	 $CH_3COCH{=}CH{-}CH{=}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_3}{\diagdown CH_3}$
2-Metil-2-hepten-6-onă (Metil-heptenonă)	 $CH_3\underset{\substack{\vert\\ CH_3}}{C}{=}CH(CH_2)_2COCH_3$
Nonilen-1-metil-cetonă (1-Undecen-10-onă)	$CH_3CO(CH_2)_7CH{=}CH_2$
Cetone aromatice și ciclice Acetofenonă (Metil-fenil-cetonă)	

Tabela 30 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 173 °C d_4^{20} 0,8185 n_D^{20} 1,4155	ulei eteric de *Ruta graveolens* şi *montana*	A. St. Pfau (1939)
p.f. 169—170° C n_D^{21}1,4179	ulei de levănţică	Schimmel (1903); V. V. Wiliams şi V. S. Smirnov (1936); L. Crabalona (1940); T. A. Stadler (1960)
p.f. 102 °C d_4^{20} 0,8064 n_D^{20} 1,3901	ulei eteric de *Ananas sativus*	A. I. Haagen-Smit şi colab. (1945)
p.t. 29 °C $p.f._{10}$ 133,5°	nuci de cocos şi *Schizandra nigra*	A. Haller şi A. Lassieur (1910); T. Sengoku (1934)
p.f. 228—230°C d_4^{20} 0,8256 n_D^{20} 1,4291	ulei eteric de *Ruta* sp., *Litsea odorifera*, hamei şi alte uleiuri eterice	G. G. Williams (1858); P. van Romburgh (1911); A. Ch. Chapman (1928); F. Šorm şi colab. (1949); A. F. Costa şi J. C. do Vale (1954)
$p.f._{11}$ 90—95°C n_D^{23} 1,5268	ulei de levănţică	P. A. Stadler (1960)
p.f. 173—174°C d_4^{20} 0,8499 n_D^{20} 1,4380	ulei de citronella, lămîi şi alte uleiuri eterice, *Endoconidiophora coerulescens* şi *virescens*	E. Gildmeister (1910); C. F. H. Allen (1930); J. H. Birkinshaw şi E. N. Morgan (1950)
p.f. 235 °C	ulei eteric de *Litsea odorifera*	P. van Romburgh (1911)
p.t. 20 °C p.f. 202 °C d_4^{20} 1,0281 n_D^{20} 1,5339	ulei eteric de *Cistus* sp., *Stirlingia latifolia*, *Iris* sp., *Populus balsamifera*, *Urtica dioica*, frunze de ceai verde, *Ortodon* sp.	H. Masson (1912); A. Goris şi H. Canal (1936); S. Takei şi colab. (1937); Y. R. Naves şi colab. (1949, 1955); J. Fujita şi T. Ueda (1959)

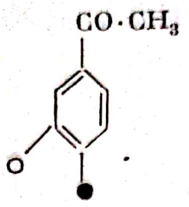
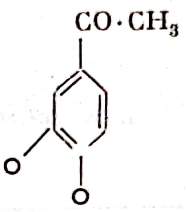
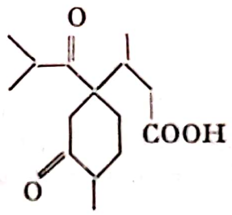
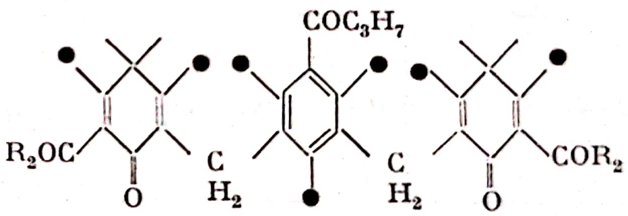
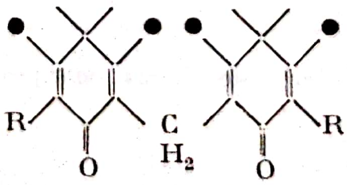
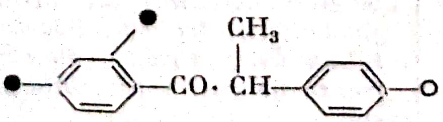
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acetovanilonă (Apocinină) (3-Metoxi-4-hidroxi-acetofenonă)	
Acetoveratronă (3,4-Dimetoxi-acetofenonă)	
Acid acoric	
Acid filixic BBB, PBB și PBP	 COC₃H₇ R₂OC C H₂ C H₂ COR₂ O O BBB $R_1 = R_2 = C_3H_7$ PBB $R_1 = C_2H_5,\ R_2 = C_3H_7$ PBP $R_1 = R_2 = C_2H_5$
Albaspidină (polistichalbină)	 $R = CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$
Angolensină	

Tabela 30 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 115 °C p.f. 233—235 °C	*Apocynum cannabium* şi *androsaemefolium*, *Buphane disticha*, *Iris* sp.	H. Finnemore (1908); Ch. W. Moore (1909); F. Tutin (1909); Y. R. Naves (1949); A. Dominguez şi colab. (1965)
p.t. 50—51 °C	ulei eteric de *Iris* sp.	Y. R. Naves (1949)
p.t. 166—168 °C $[\alpha]_D^{25}$ +27° (cloroform)	Rădăcinile de *Acorus calamus*	A. J. Birch şi colab. (1964)
amestec p.t. 183—185°C	rădăcinile de *Dryopteris* (*Aspidium*) *filix mas*	E. Luck (1845); A. Grabovski (1867); A. Hausmann (1899); R. Boehm (1901); W. Riedl (1954); A. Aebi şi colab. (1957); A. Pentillä şi J. Sundman (1961—1963)
p.t. 146—147°C	*Aspidium* (*Dryopteris*) sp.	E. Poulsson (1895); A. Hausmann (1899); R. Boehm (1903); B. Widen (1934); A. Aebi (1956)
p.t. 117 °C	lemnul de *Pterocarpus angolensis* şi *indicus*	F. E. King şi colab. (1952); V. N. Gupta şi T. R. Seshadri (1956)

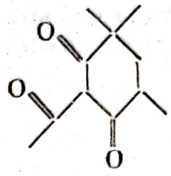
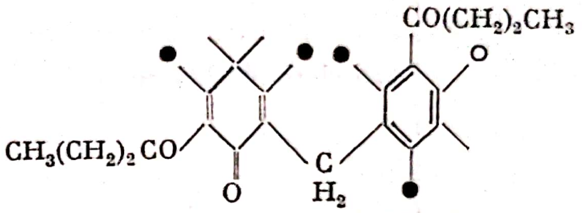
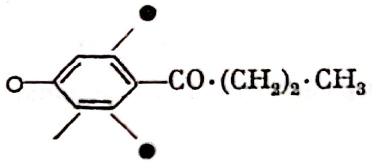
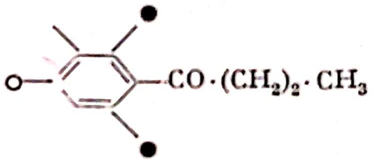
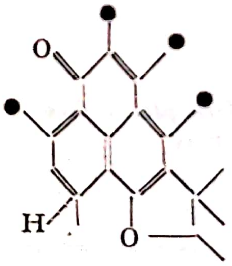
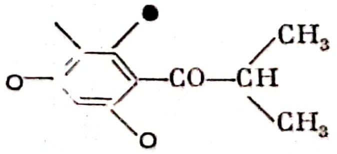
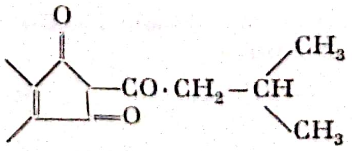
Denumirea substanţei (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Angustionă	
Aspidină (polistichină)	 CO(CH$_2$)$_2$CH$_3$ O CH$_3$(CH$_2$)$_2$CO O C H$_2$
Aspidinol	 O CO·(CH$_2$)$_2$·CH$_3$
Aspidiol	 O CO·(CH$_2$)$_2$·CH$_3$
Atrovenetină	
Bekeol (Baeckeol)	 CH$_3$ O CO—CH CH$_3$ O
Calitronă	 O CH$_3$ CO·CH$_2$—CH O CH$_3$

Tabela 30 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{15}$ 129 °C	ulei eteric de *Backhousia angustifolia*	Ch. St. Gibson și colab. (1930)
p.t. 121—123°C	*Aspidium* (*Dryopteris*) sp.	E. Poulsson (1895); A. Hausmann (1899); R. Boehm (1903); B. Widen (1934); A. Aebi (1956)
p.t. 140—141°C	*Aspidium* (*Dryopteris*) sp.	A. Aebi (1956)
p.t. 156—161° C	rizomii de *Aspidium* sp.	R. Boehm (1897, 1901, 1903); B. Widen (1939)
p.t. 205 °C $[\alpha]^{21}_{5461}$ +154° (dioxan)	metabolit din *Penicillium atrovenetum*	K. G. Neill și H. Raistrick (1957); I. C. Paul și colab. (1962, 1965)
p.t. 103—104 °C	ulei eteric de *Darwinia grandiflora* și *Baeckea* sp.	A. R. Penfold și colab. (1922, 1927, 1938); D. B. Spoelstra (1931); B. A. Hems, A. R. Todd (1940)
p.f.$_{15}$145—147°C	ulei eteric de *Calythris tetragona* și *virgata*	A. R. Penfold și J. L. Simonsen (1949)

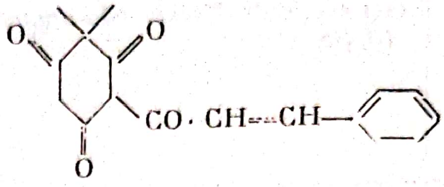
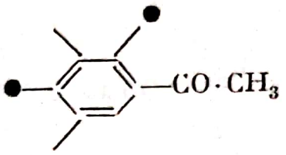
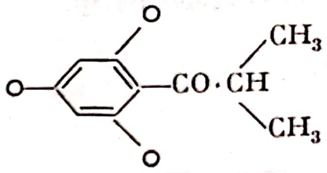
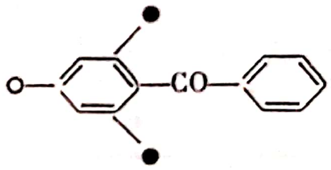
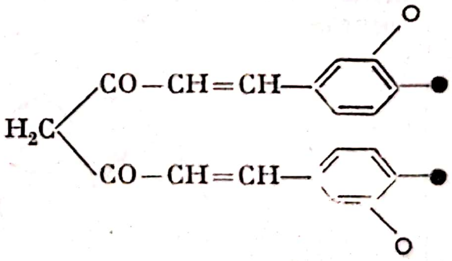
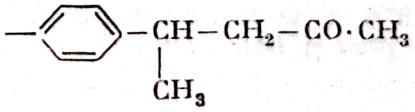
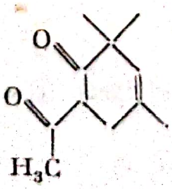
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Ceropten	 (formulă posibilă)
Clavatol	
Conglomeronă	
Cotoină (eter p-monometilic al florobenzofenonei)	
Curcumină	
Curcumonă	
Dehidroangustionă	

Tabela 30 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	frunzele de *Pityrogramma triangularis*	M. Nilsson (1959)
p.t. 183 °C	*Aspergillus clavatus*	F. Bergel și colab. (1944)
p.t. 62—64 °C	ulei eteric de *Eucalyptus conglomerata*	F. N. Lahey și T. G. H. Jones (1940)
p.t. 131 °C	scoarța de *Neclandra coto*	J. Jobst (1876); H. A. Seil (1922); E. Späth și colab. (1921, 1928)
p.t. 180—183°C	*Curcuma* sp., *Zedoaria*	Y. Ivanov-Gaievski (1870); B. S. Rao și V. P. Shintre (1928); H. Dieterle și Ph. Kaiser (1932)
p.f.$_{13}$ 126 °C $[\alpha]_D + 80{,}55°$	ulei eteric de *Curcuma longa* (probabil ca produs secundar din arturmeron)	N. Rupe și colab. (1909, 1924, 1934)
p.f.$_{11}$ 126—127 °C	ulei eteric de *Backhousia angustifolia*, *Eucalyptus rariflora*	C. S. Gibson și colab. (1930); A. R. Penfold și colab. (1932); A. J. Birch și P. Elliott (1956)

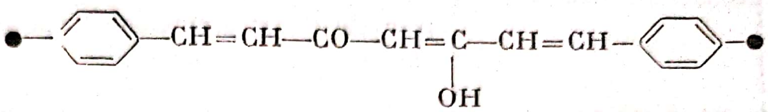
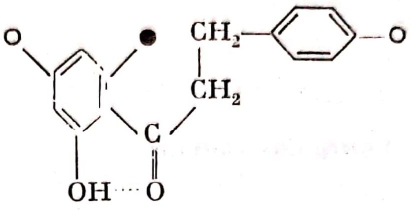
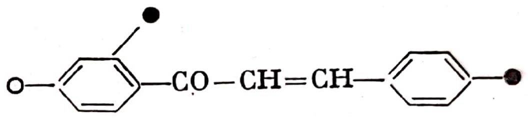
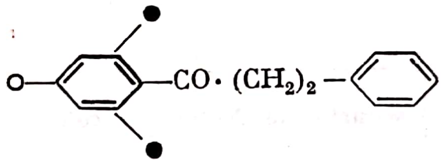
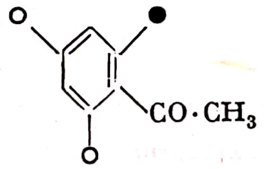
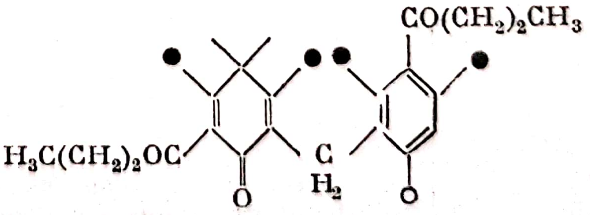
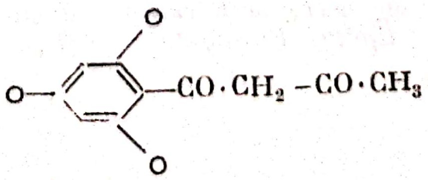
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
p,p′-Dihidroxidicinamoil-metan	 CH=CH—CO—CH=C—CH=CH OH
2′,6′-Dihidroxi-4,4′-dimetoxi-β-fenilpropiofenonă	 CH₂ CH₂ C OH···O
2′,4-Dihidroxi-4′-metoxichalconă	
2′,6′-Dihidroxi-4′-metoxi-β-fenil-propiofenonă	
Dimetilfloroacetofenonă (2,4-Dimetoxi-6-hidroxi-acetofenonă)	
Desaspidină	 CO(CH₂)₂CH₃ H₃C(CH₂)₂OC O C H₂
Eugenonă	 CO·CH₂ —CO·CH₃

Tabela 30 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 24 °C	ulei eteric de *Curcuma longa* (rizom)	K. R. Srinivasan (1953)
p.t. 145 °C	feriga *Pityrogramma chrysophylla*	M. M. Nilsson (1961)
p.t. 172—176°C	rășina de *Xanthorrhoea australis*	H. Duewell (1954)
p.t. 168 °C	ulei eteric din mugurii de *Populus balsamifera*	A. Goris și H. Canal (1935)
p.t. 82—83 °C	ulei eteric de specii de *Xanthoxylum* și *Blumea balsamifera*	R. Ionas (1909); G. Klein (1932)
p.t. 150—150,5 °C	*Aspidium* (*Dryopteris*) sp.	A. Aebi (1956)
p.t. 97—98°C	ulei eteric de *Eugenia caryophyllata*	Th. M. Meijer (1946, 1948)

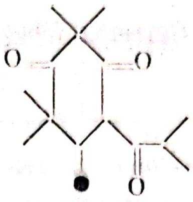
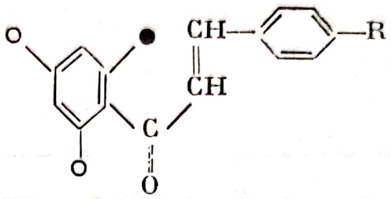
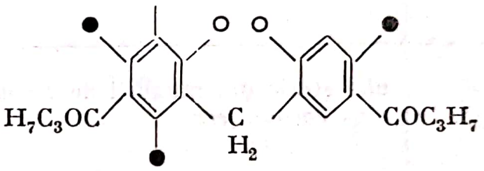
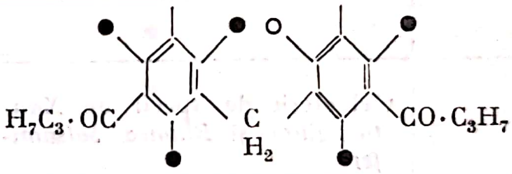
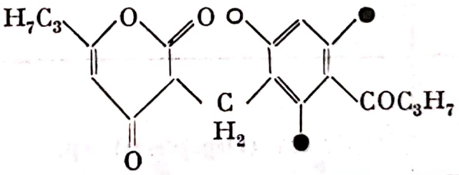
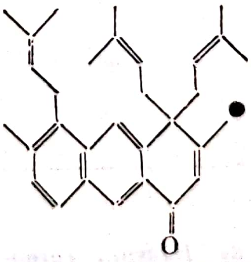
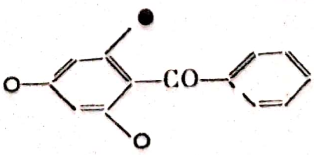
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Flavesonă	
Flavocavină A și B (chalcone)	 A $R = OCH_3$ B $R = H$
Floraspidinol	 H_7C_3OC C H_2 COC_3H_7
Floraspină	 $H_7C_3 \cdot OC$ C H_2 $CO \cdot C_3H_7$
Floraspironă	 H_7C_3 O O C H_2 COC_3H_7 O
Harunganină	
Hidro-cotoină	

Tabela 30 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{10}$ 134 °C	ulei eteric de *Leptospermum flavescens*	I. R. C. Bick şi colab. (1965)
A p.t. 114 – 115 °C B p.t. 91 – 92 °C	rizomii de *Piper methysticum*	R. Hänsel şi colab. (1963)
p.t. 193–194 °C	rizomii de *Dryopteris austriaca*	A. Penttilä şi J. Sundman (1963)
p.t. 211–212°C	rădăcinile de *Aspidium* (*Dryopteris*) *felix mas*	A. Penttilä şi J. Sundman (1961)
p.t. 135–136 °C	rizomii de *Dryopteris austriaca*	A. Penttilä şi J. Sundman (1963)
	scoarţa de *Harungana madagascariensis*	G. H. Stout şi colab. (1962)
p.t. 97–98 °C	scoarţa de *Nectandra colo*	J. Jost şi O. Hesse (1879); J. Pollak (1897)

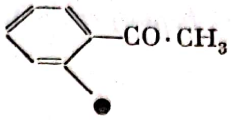
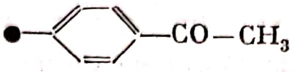
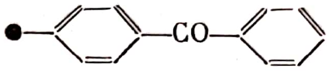
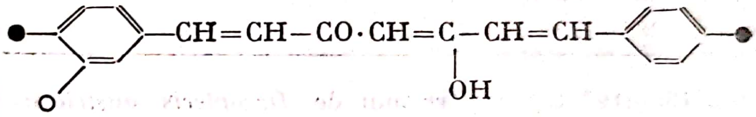
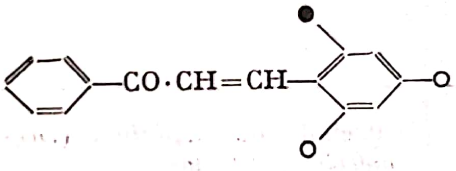
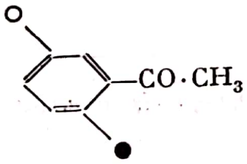
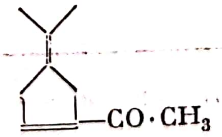
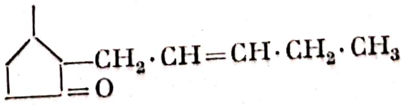
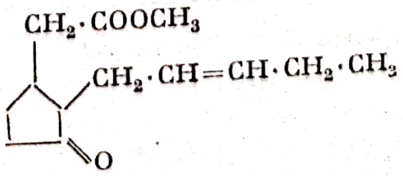
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
o-Hidroxi-acetofenonă (o-Acetil-fenol)	
p-Hidroxi-acetofenonă (Piceol, Ameliariol)	
p-Hidroxi-benzofenonă	
p-Hidroxicinamoil-feruloil-metan	 CH=CH—CO·CH=C—CH=CH OH
2-Hidroxi-4,6-dimetoxichalconă	
2-Hidroxi-5-metoxi-acetofenonă	
3-Izopropiliden-1-acetil-ciclopenta-5-enă	
Jasmonă	 CH$_2$·CH=CH·CH$_2$·CH$_3$ =O
Jasmonat de metil	 CH$_2$·COOCH$_3$ CH$_2$·CH=CH·CH$_2$·CH$_3$ O

Tabela 30 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 218 °C d^{20} 1,131 n_D^{20} 1,5593	ulei eteric de *China glabra*	R. W. Dunstan şi T. A. Henry (1899)
p.t. 108—110 °C	ulei eteric din mugurii de *Populus trichocarpa*	A. St. Pfau (1938)
p.t. 134 °C	frunzele de *Talauma mexicana*	E. S. Pallares şi H. M. Garza (1948)
p.t. 168 °C	ulei eteric de *Curcuma longa* (rizom)	K. R. Srinivasan (1953)
p.t. 114 °C	lemnul de *Pinus griffithii*	V. B. Mahesh şi T. R. Seshadri (1955)
p.t. 49—52 °C	rizomii de *Primula acaulis*	A. Goris şi H. Canal (1935)
p.f.$_{733}$ 225—225,5 °C	ulei eteric de *Eucalyptus globulus*	H. Schmidt (1947)
p.f. 257—258 °C	ulei eteric de *Jasminum grandiflorum*, *Narcissus jonquilla*, *Mentha piperita*	A. Hesse (1899); F. Elze (1926); H. Schmidt (1947); L. Crombie şi S. H. Harper (1952)
p.f.$_{0,03}$ 58 °C $n_D^{21,8}$ 1,4730 $d_4^{22,6}$ 1,021	ulei eteric de *Jasminum grandiflorum*	E. Demole şi colab. (1962)

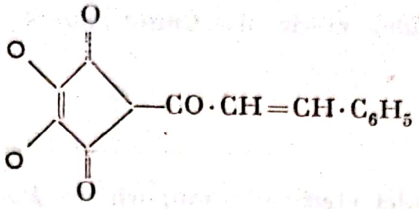
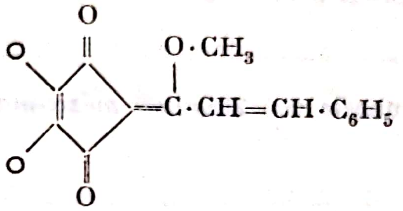
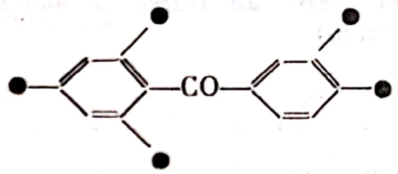
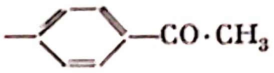
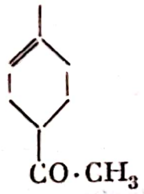
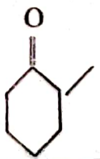
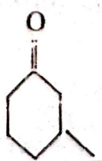
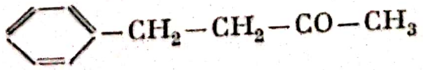
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Linderonă I și II	 O O —CO·CH=CH·C6H5 O O  O O O·CH3 =C·CH=CH·C6H5 O O
Maclurină (floro-pirocatechino-fenonă)	
p-Metil-acetofenonă	
1-Metil-4-acetil-ciclohexenă-(1)	
1-Metil-ciclohexanonă	
3-Metil-ciclohexanonă (hedeomol)	
Metil-β-fenetileter	 —CH2—CH2—CO—CH3

Tabela 30 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 92–93 °C p.t. 83–85 °C	rădăcinile de *Lindera pipericarpa*	A. K. Kiang și colab. (1961)
p.t. 200–222°C	*Chlorophora tinctoria, Maclura brasiliensis, Laguncularia racemosa*	K. Wagner (1850); M. Nierenstein și colab. (1908, 1931, 1943)
p.f. 226,7 °C d_4^{20} 1,0016 n_D^{20} 1,5331	*Mycrocarpus fastigiatus* și *frondosus*	J. R. Naves (1948)
p.f. 205–206°C	ulei eteric de *Cedrus atlantica* și *deodora*	E. Grimal (1902); Schimmel (1915); O. D. Roberts (1916); A. St. Pfau și colab. (1934)
p.f. 169,5 °C d_4^{20} 0,9154 n_D^{20} 1,4463	ulei de citronela	H. Bohnsack (1943)
p.f. 169 °C $[\alpha]_D^{20}$ +13 °	ulei eteric de *Hedeoma pulegioides*, ulei de citronel (din Java)	Kremers (1887); M. Barroveliff (1907); H. A. Braun (1926); H. Bohnsack (1943)
p.f. 185–190°C	ulei eteric de *Pandanus odoratissimus*	S. S. Deshapanda (1939)

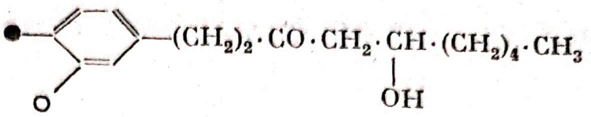
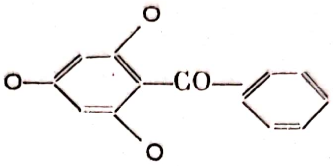
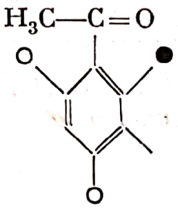
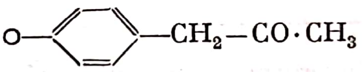
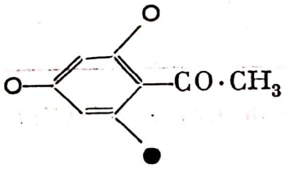
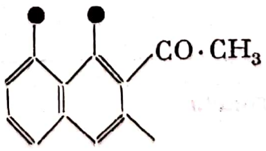
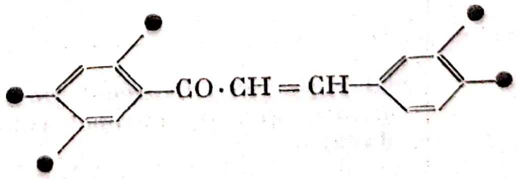
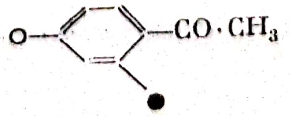
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Metilgingerol	 —(CH₂)₂·CO·CH₂·CH·(CH₂)₄·CH₃ OH
Metilhidrocotoină	
Metilxantoxilină	
Metoxi-fenil-acetonă (cetonă anisică)	
6-Metoxi-paenol	
Musizină	
Neoplatimenină	
Paenol (4-metoxi-resacetofenonă, peonol)	

Tabela 30 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 63,5–64°C $[\alpha]_D^{20}$ +9,04 ° (alcool)	ulei eteric de *Zingiber officinale*	H. Nomura și K. Iwamoto (1929)
p.t. 113–115°C	scoarța de *Nectandra coto, Cascarasagrada*	J. Jost și O. Hesse (1879); M. W. Green și colab. (1938)
p.t. 143 °C	frunzele și scoarța de *Acradenia franklinii*	M. E. Baldwin și colab. (1961)
p.f. 267–269°C d^{17} 1,0707 n_D^{20} 1,15253	ulei eteric de *Pimpinella anisum, Illicium verum*	E. Tardy (1896/97, 1902)
p.t. 80 °C	ulei eteric și rășină de *Xanthorrhoea* sp.	E. H. Rennie și colab. (1920); H. N. Finlayson (1926); A. J. Birch și P. Hextall (1956)
p.t. 164–165 °C	lemnul de *Maesopsis eminii*	C. J. Covell și colab. (1961); Z. Horii și colab. (1962/63)
p.t. 232 °C (desc.)	lemnul de *Plathymenia reticulata*	F. E. King și colab. (1953)
p.t. 50 °C	ulei eteric de *Paeonia montan, Xanthorrhoea* sp., *Primula auricula*	W. N. Nagai (1877, 1889); E. N. Rennie și colab. (1920); A. Goris și N. Canal (1936)

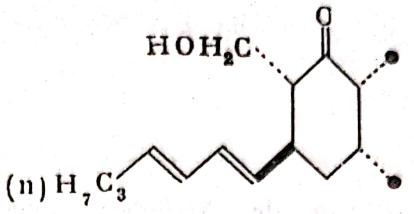
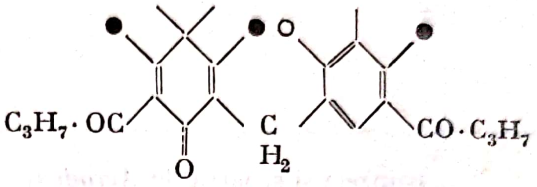
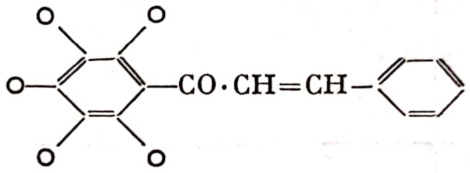
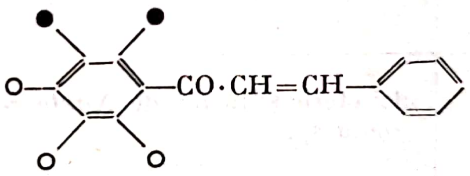
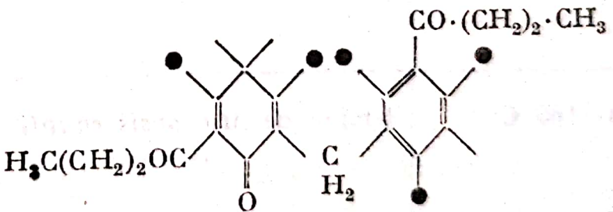
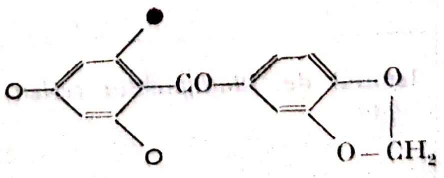
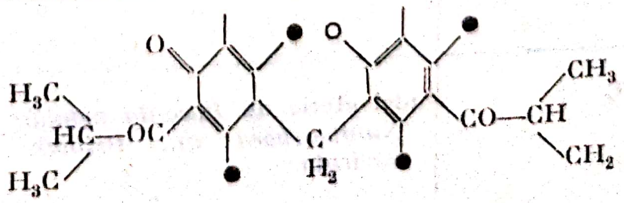
Denumirea substanţei (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Palitantină	
Para-aspidină	
Pedicelină	
Pedicină	
Polistichocitrină (Acid flavaspidic) (formă α şi β)	
Protocotoină (Metil-protocotoină, Oxi-leucotină)	
Protocosină	

Tabela 30 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 164–165 °C	culturi de *Penicillium palitans, frequentans* şi *cyclopium*	K. Bowden şi colab. (1959); J. F. Grove şi B. K. Tidd (1964)
p.t. 123–125 °C	rădăcinile de *Aspidium (Dryopteris) felix mas*	A. Pentillä şi J. Sundman (1962)
p.t. 93 °C	frunzele de *Didymocarpus pedicellata*	S. Siddiqui (1939); W. Baker (1941)
p.t. 143–145 °C	”	S. Siddiqui (1939); K. V. Rao şi T. R. Seshadri (1949)
α) p.t. 90 °C (etanol) β) p.t.157–159,5 °C (metanol sau benzen)	*Aspidium (Dryopteris)* sp.	R. Boehm (1897, 1903); B. Widen (1939); A. Aebi şi colab. (1957)
p.t. 141–142°C	scoarţa de *Nectandra cola*	G. Ciamician şi P. Silber (1891/92); E. Späth şi H. Britschneider (1928)
p.t. 192 °C $[\alpha]_D + 8°$ (cloroform)	florile de *Hagenia abyssinica*	Leichsenring (1894); J. Kondakov (1899); B. A. Hems şi A. R. Todd (1937); A. J. Birch şi A. R. Todd (1952)

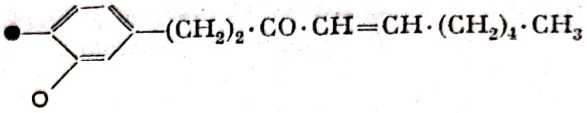
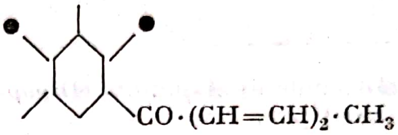
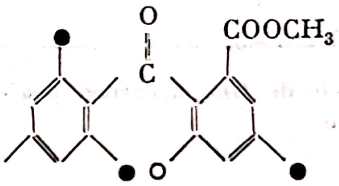
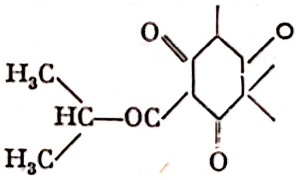
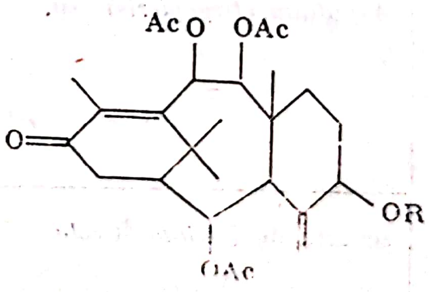
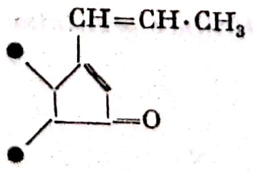
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Shogaol	 —(CH₂)₂·CO·CH=CH·(CH₂)₄·CH₃ O
Sorbicilină	 CO·(CH=CH)₂·CH₃
Sulochrină	
Tasmanonă	 O O H₃C HC—OC H₃C O
Taxinină	 AcO OAc O= OR OAc $R=OCOCH=CH \cdot C_6H_5$
Tereină	

Tabela 30 (continuare)

Constante fizice	Găsit in	Autori
p.f.$_{7.5}$ 227–229°C	ulei eteric de *Zingiber officinale*	H. Nomura şi colab. (1921, 1927, 1930)
p.t. 113–114°C	mediile de cultură de *Penicillium notatum*	D. J. Cram şi M. Tishler (1948)
p.t. 262 °C (desc.)	micelul de *Oospora sulphurea ochracea* (3–5%)	H. Nishikawa (1936/37, 1940)
	ulei eteric de *Eucalyptus risdoni*	A. J. Birch şi P. Elliott (1956)
p.t. 264–265°C	frunzele de *Taxus baccata*	K. Ueda şi colab. (1963); Y. Nakadaira şi colab. (1963)
p.t. 127 °C	*Aspergillus terreus*, *Penicillium*	H. Raistrick şi G. Smith (1935); J. F. Grove (1954)

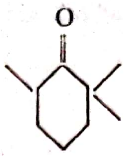
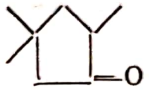
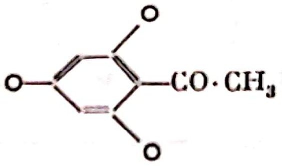
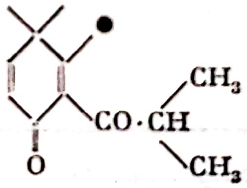
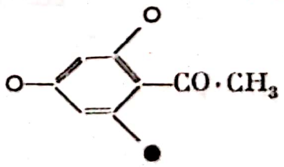
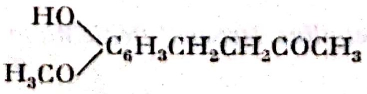
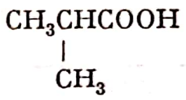
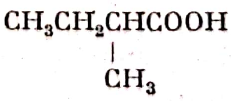
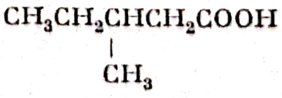
Denumirea substanței (în ordine alfabetică)	Formula chimică
1,1,5-Trimetil-ciclohexanonă	
1,1,3-Trimetil-ciclopentan-4-onă	
2,4,6-Trimetoxiacetofenonă	
Xantosteinonă	 CH₃ CO·CH CH₃ O
Xantoxilină	
Zingeronă	 $\begin{matrix}HO\\H_3CO\end{matrix}\!\rangle C_6H_3CH_2CH_2COCH_3$

Tabela 30 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 178 – 179°C	ulei eteric de *Cistus ladaniferus* şi *creticus*	H. Masson (1912); A. Haller (1913)
p.f. 159,5 – 160,5 °C	ulei eteric de *Mentha pulegium*	J. R. Naves (1944)
p.t. 100 – 104 °C	tubercule de *Lycoris radiata*	N. Kondo şi colab. (1933)
p. $f_{0,8}$ 95 – 102 °C	ulei eteric de *Xanthostemon oppositifolius*	A. J. Birch şi P. Elliott (1956)
p.t. 82 – 83 °C	ulei eteric de *Xanthoxylum* sp., *Blumea balsamifera*, *Eucalyptus bakeri* şi alte uleiuri eterice	J. Stenhouse (1854); R. Jonas (1909); A. R. Penfold (1928, 1932); J. R. Naves (1950); O. R. Gottlieb (1956)
p.t. 40 – 41 °C	*Zingiber officinale*	H. Nomura (1917)

Tabela

Principalii acizi din uleiuri eterice

Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acizi alifatici monobazici saturați	
Acid acetic	CH_3COOH
Acid butiric, n	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Acid butiric, izo	 $CH_3\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}COOH$
Acid caprilic	$CH_3(CH_2)_6\ COOH$
Acid caprinic	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Acid capronic	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Acid fluoracetic	CH_2FCOOH
Acid formic	$HCOOH$
Acid lauric (laurinic)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Acid metil-etil-acetic (α-metil-butiric)	 $CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}COOH$
Acid β-metil-valerianic	 $CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}CH_2COOH$

31

şi răşini (liberi şi esterificaţi)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 16,6 °C p.f. 118,2 °C d_4^{20} 1,049	numeroase uleiuri eterice	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.f. 163,5 °C d_4^{20} 0,964	” liber şi ca ester	Gorup-Besanez (1849); E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.f. 154,3 °C	numeroase uleiuri eterice, mai rar liber, des ca ester	J. Redtembacher (1846); M. J. Gorjaev şi M. G. Pugachev (1956)
p.t. 16,3 °C p.f. 239,7 °C	”	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.t. 31,3 °C p.f. 270 °C	”	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.f. 205,8 °C	”	”
p.t. 35 °C	frunzele tinere de *Dichapetalum cymosum*	N. P. Bdenhuizen şi J. Slinger (1954)
p.t. 8,4 °C p.f. 100,5 °C d_4^{20} 1,220	numeroase uleiuri eterice, mai rar liber, des ca ester	S. V. Soldatenkov şi T. A. Mazurova (1954); M. I. Gorjaev şi M. G. Pugachev (1956)
p.t. 44 °C p.f. 299 °C	uleiuri eterice şi balsamuri	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.t. 176—177 °C $[\alpha]^{21}$ +17,6°	ulei eteric de *Angelica archangelica*, *Seseli baconi*, fructele de *Heracleum* (esterificat) etc.	G. Ciamician şi P. Silber (1896); L. Francesconi şi E. Sernagiotto (1913); G. V. Pigulevskii şi V. J. Kovaleva (1952)
p.f. 196—198 °C $[\alpha]_D^{25}$ +10,4°	frunzele de tutun	S. Sabetay şi J. Panouse (1947)

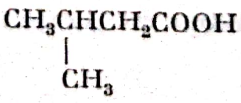
Denumirea (in ordine alfabetică)	Formula chimică
Acid miristic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Acid oenantic (n-heptilic)	$CH_3(CH_2)_5COOH$
Acid palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Acid pelargonic (nonanic, n-nonilic)	$CH_3(CH_2)_7COOH$
Acid pentadecanic	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$
Acid propionic	CH_3CH_2COOH
Acid stearic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Acid tridecanic (tridecilic)	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$
Acid undecanic (undecilic)	$CH_3(CH_2)_9COOH$
Acid valerianic, n	$CH_3(CH_2)_3COOH$
Acid valerianic, izo	 $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2COOH$

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 54,4 °C p.f.$_1$. 122 °C	ulei eteric de *Myristica fragrans*, rădăcini de *Iris* dif. soiuri	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.f. 223 °C	florile de *Acacia dealbata*	S. Sebetay şi L. Trabaud (1940)
p.t. 62,8 °C p.f.$_1$. 139 °C	numeroase uleiuri eterice	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.t. 12,5 °C p.f. 253—255 °C	multe uleiuri eterice, liber şi ca ester	T. Jona (1915); S. Uchida (1928); L. F. Hitchcock şi T. G. H. Jones (1937); R. Kato (1953)
p.t. 52—54 °C	scoarţa de *Xanthoxylum carolinianum*, florile de *Calendula officinalis*	H. Dieterle şi K. Haubold (1931); C. Wehmer (1938)
p.f. 141,1 °C d_4^{20} 0,998	ulei de levănţică, muşeţel şi alte uleiuri eterice. Alge *Enteromorpha* şi *Sargasatum*	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956); T. Katayama (1956)
p.f. 69,6 °C p.f.$_1$. 160 °C	ulei eteric de *Croton eluteria* (*Cascarilla elutia*)	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.t. 41—43 °C	ulei eteric de *Iris germanica*	P. Langlais şi J. Goby (1924)
p.t. 29—30° C	ulei eteric de *Artemisia frigida*, *Chamaecyparis pisifera*, *Thymus marchallianus*	Schimmel (1912); S. Uchida (1928); S. J. Spiridonova (1937)
p.f. 185,5—186,5 °C	ulei eteric de *Boronia anemonifolia*, *Ananas sativus* şi cîteva alge	A. R. Ponfeld (1930); A. J. Haagen-Smit şi colab. (1945); T. Katayama (1956)
p.f. 176,7 °C	numeroase uleiuri eterice	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)

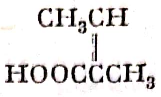
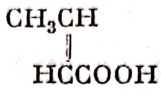
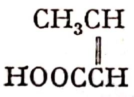
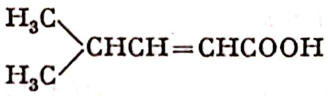
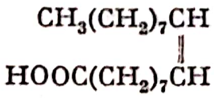
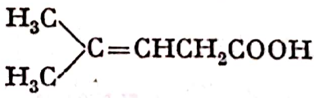
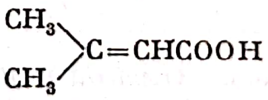
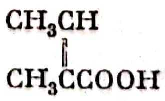
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acizi alifatici monobazici nesaturați	
Acid angelic	 $\begin{array}{l}CH_3CH\\ \quad\ \|\\ HOOCCCH_3\end{array}$
Acid crotonic	 $\begin{array}{l}CH_3CH\\ \quad\ \|\\ HCCOOH\end{array}$
Acid 2-hexenic	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCOOH$
Acid izocrotonic	 $\begin{array}{l}CH_3CH\\ \quad\ \|\\ HOOCCH\end{array}$
Acid 3-izopropil-acrilic	 $(H_3C)_2CHCH{=}CHCOOH$
Acid oleic	 $\begin{array}{l}CH_3(CH_2)_7CH\\ \quad\ \|\\ HOOC(CH_2)_7CH\end{array}$
Acid piroterebinic	 $(H_3C)_2C{=}CHCH_2COOH$
Acid senecioic (β, β-dimetil-acrilic, β-metil-crotonic)	 $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$
Acid tiglic (α-metil-crotonic)	 $\begin{array}{l}CH_3CH\\ \quad\ \|\\ CH_3CCOOH\end{array}$
Acid 10-undecenic	$CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 45,5 °C p.f. 185 °C	ulei de mușețel, angelica și alte uleiuri eterice	A. Buchmer (1842); F. W. Freise (1935); D.H.S. Horn și colab. (1954)
p.t. 72 °C	ulei eteric din frunzele de tutun, bacteriile purpurii	H. Gaffron (1935); I. Onishi și K. Yamasaki (1956)
ace (apă) p.t. 33—35 °C	ulei eteric de *Mentha piperita* japoneză (ca ester)	H. Walbaum și A. Rosenthal (1936)
p.t. 15,5 °C p.f. 169 °C	ulei eteric din gulii	A. Zwergal (1951)
p.f. 206—212° C	hamei	F. B. Power și colab. (1913)
p.t. 13,3; 16,2°C p.f$_{10}$. 223°C	ulei eteric de *Iris* dif. soiuri	E. Gildemeister și Fr. Hoffmann (1956)
p.f.207—208 °C	sucul lăptos de *Calotropis procera*	G. Hesse și colab. (1941)
ace (H_2O) p.t. 69—70 °C	ulei eteric de *Imperatoria ostruthium* și *Senecio kaempferi*, *Omphalea diandra* și alte uleiuri eterice	Shimoyama (1892); F. W. Freise (1935); G. Barger și J. J. Blackie (1937); L. Reichel (1955)
p.t. 64,5 °C p.f. 198,5 °C	ulei de geraniu (*Pelagronium sp.*), *Croton tiglium* și alte uleiuri eterice (liber și ca ester)	A. Geuther și O. Frölich (1870); R. T. Baker și H. G. Smith (1913); D. H. S. Horn și colab. (1954)
p.t. 24,5—25,5 °C și 29,5—30,5 °C	ulei eteric de *Juniperus chinensis*, *Thujopsis dolabrata*, miceliu de *Rhodotorula glutinus* var. *lusitanica*	S. Uchida (1928/29); N. Prista (1955)

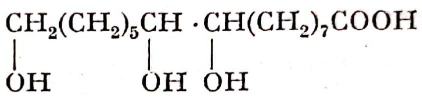
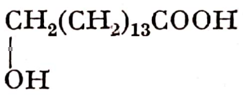
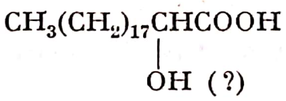
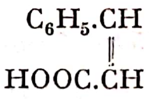
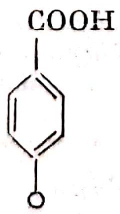
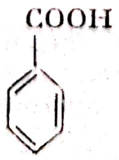
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acizi alifatici bibazici Acid adipic	$HOOC(CH_2)_4COOH$
Acid pimelic	$HOOC(CH_2)_5COOH$
Acid succinic	$HOOC(CH_2)_2COOH$
Hidroxiacizi alifatici Acid aleuritinic (9,10,16-trihidroxi-palmitic)	 $\underset{OH}{CH_2}(CH_2)_5\underset{OH}{CH}\cdot\underset{OH}{CH}(CH_2)_7COOH$
Acid 15-hidroxipentadecilic	 $\underset{OH}{CH_2}(CH_2)_{13}COOH$
Acid macilolic	 $CH_3(CH_2)_{17}\underset{OH\ (?)}{CH}COOH$
Acizi aromatici saturați, nesaturați și derivați Acid alocinamic (cis)	 $\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\ \ \| \\ HOOC.CH \end{array}$
Acid anisic (p-metoxi-benzoic)	
Acid benzoic	

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 153 °C	ulei eteric din rădăcinile de *Echinacea angustifolia*	H. Wehmer şi colab. (1932)
p.t. 105 °C	”	”
p.t. 185 °C p.f. 235 °C	chichlimbar şi ulei eteric din lemnul de *Goupia tomentosa*	E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)
p.t. 101,5 °C	răşina guajac şi şelac	W. Nagel (1927)
p.t. 84—85 °C	rădăcinile de *Angelica archangelica*	G. Ciamician şi P. Silber (1896)
p.t. 68 °C	florile de *Myristica fragrans*	A. Tschirch şi H. Schklowsky (1915)
p.t. 68 °C	frunzele de *Theobroma cacao*	C. Liebermann (1890)
p.t. 194 °C	multe uleiuri eterice	A. St. Pfau (1939); D.H.S. Horn şi colab. (1954); J. D. Cocker şi colab. (1956)
p.t. 121,7 °C p.f. 249,2 °C	numeroase uleiuri eterice, răşina de benzoe şi de akaroid (*Xanthorrhoea*)	G. Klein, (1932)

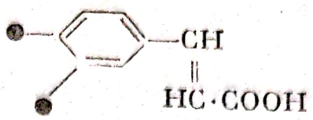
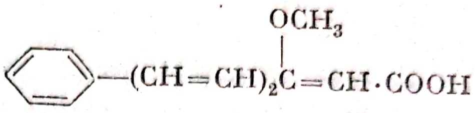
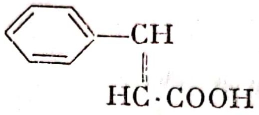
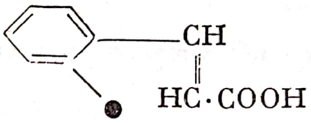
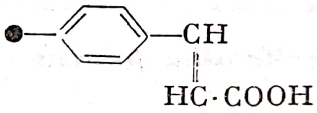
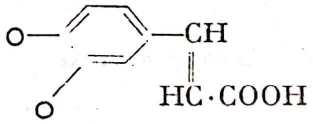
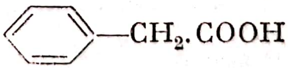
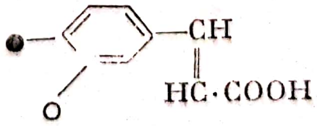
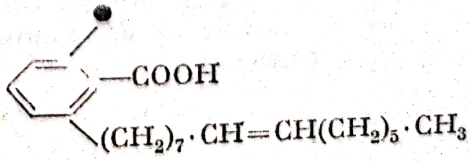
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acid cafeic (3,4-dihidroxicinamic)	
Acid cavaic	
Acid cinamic (trans)	
Acid o-cumaric (o-hidroxi-cinamic) **p-cumaric (p-hidroxi-cinamic)**	 
Acid 3,4-dimetoxicinamic	
Acid fenilacetic	
Acid ferulic (3-metoxicinamic)	
Acid ginkgolic	

Tabela 31 (*continuare*)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 168—169 °C	uleiuri eterice și rășini de *Pinus laricio*, *Cinchona cuprea*, *Clematis vitalba* și multe alte uleiuri eterice	M. Bamberger (1897); . Körner (1892); F. Tutin și H.W.B. Clewer (1914); L. Horhammer și A. Scherm (1955); K. Hermann (1956)
p.t. 185—186°C	rășina din rădăcinile de *Piper methysticum* (rășina de Kava)	W. Borsche și colab. (1921, 1929/30).
p.t. 136,5 °C	uleiuri eterice, rășini și balsamuri	I. V. Sanchez (1933); A. Coris și H. Canal (1936)
p.t. 214 °C p.t. 208 °C	ulei eteric din frunze și scoarță de *Catalpa ovata*, *Angraecum fragrans*, *Prunus serotina*, *Vitis labrusea*, rășinea de *Xanthorrhoea hastilis* etc.	(F. B. Power și C. W. Moore 1909); R. L. Schriner și colab. (1928); M. Hiramoto și K. Watanabe (1939); R. A. Cartwight și colab. (1955); T. A. Geissman (1956)
p.t. 180—181°C	ulei eteric de *Veronica virginica*	F. B. Power și H. Rogerson (1910)
p.t. 76,5 °C p.f. 265 °C	ulei de neroli, ulei eteric de *Mentha arvensis*, *Rosa centifolia*, frunzele de tutun	H. Walbaum (1918); G. Igolen (1939); I. Onishi și K. Yamasaki (1956)
p.t. 168—169°C	uleiuri eterice și rășini de *Pinus laricio*, *Assa foetida* și *Catalpa ovata*, frunzele multor plante, paie etc.	M. Bamberg (1897); L. Barth și H. Hlasiwetz (1866); M. Hiramoto și K. Watanabe (1939); E. C. Bate-Smith și colab. (1954/55); H. Börner (1956)
p.t. 42—43 °C	fructele de *Ginkgo biloba*	Schwarzenbach (1857); J. Kawamura (1928); S. Furukawa (1935)

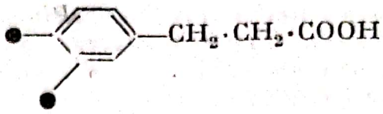
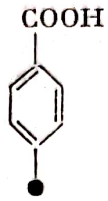
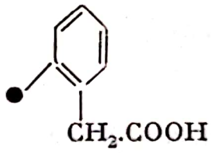
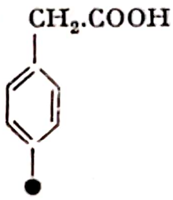
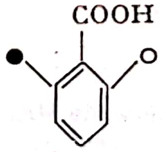
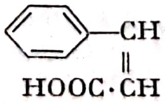
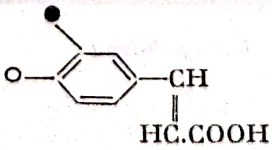
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acid hidrocafeic	 CH$_2$·CH$_2$·COOH
Acid p-hidroxibenzoic (catalpinic)	
Acid 2-hidroxi-fenilacetic	
Acid p-hidroxi- fenilacetic	
Acid-2-hidroximetoxi-benzoic	
Acid izocinamic (cis)	
Acid izoferulic (hesperetinic)	

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 139 °C	toamna în frunzele de viţă de vie şi sfecla de zahăr, sporii de *Lycopodium clavatum*	J. Reinke (1882); E. O. v. Lippmann (1892); F. Zetsche şi K. Huggler, (1927)
p.t. 210–212°C	fructele şi fruzele de *Catalpa bignonioides* şi *ovata*, *Grindelia robusta*, *Populus balsamifera*, *Vitex negundo* etc.	S. Sardo (1884); F. B. Power şi F. Tutin (1906); T. P. Ghose şi S. Krishma (1937); T. Nakaoki şi N. Morita (1955); H. Börner (1955); M. Tomoszewski (1960)
p.t. 148 °C	*Astilbe chinensis*	H. Kindl şi G. Billek (1962)
p.t. 148 °C	rădăcinile de *Taraxacum officinale*; drojdie	F. B. Power şi H. Browning (1912); R. Kuhn şi K. Schwarz (1941)
p.t. 135 °C	tuberculele de *Gloriosa superba* şi de *Colchicum speciosum* şi *autumnale*	H. W. B. Clewer şi colab. (1915); A. A. Beer şi colab. (1951); F. Santavy (1951); A. V. Subbaratnam (1953)
p.t. 58 °C	frunzele de *Theobroma cacao*	C. Liebermann (1909)
p.t. 228 °C	rădăcinile de *Cimicifuga racemosa*, *Catalpa ovata*, *Valeriana officinalis*	H. Finnemore (1909); M. Hiramoto şi K. Watanabe (1940); A. Stoll şi E. Seebeck (1957)

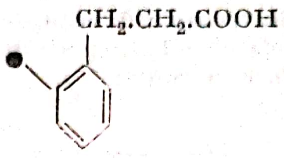
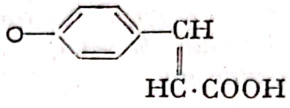
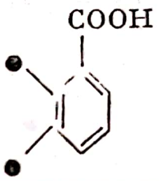
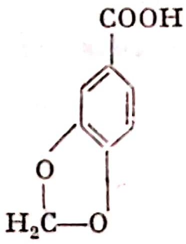
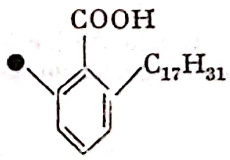
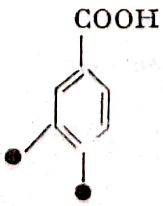
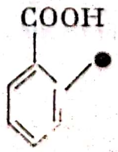
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acid melilotic (o-hidrocumaric)	
Acid metil-p-cumaric (p-metoxicinamic)	
Acid pirocatechincarboxilic	
Acid piperonilic	
Acid pelandjanic (pentaspadonic)	
Acid protocatechic (hipogalic)	
Acid salicilic	

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit in	Autori
p.t. 82–83 °C	frunzele de *Angraecum fragrans, Melilotus officinalis* şi *caspicus* (liber şi ca ester)	C. Zwenger (1872); J. P. Sapadnjuc (1950)
p.t. 171–172°C	ulei eteric de rădăcini de *Veronica virginica* şi *Kaempferia galanga, Curcuma aromatica, Leucothoe grayana*	F. B. Power şi H. Rogerson (1910); K. V. Hariharan şi colab. (1926); B. S. Rao şi colab. (1927); S. Miyajima şi S. Takei (1935)
p.t. 204 °C	mugurii de *Populus balsamifera*	A. Goris şi H. Canal (1936)
p.t. 227–229°C	ulei eteric de *Cinnamomum kanahirai, Piper longum, Melicope simplex*	T. Ikeda şi colab. (1942); T. Naito (1947); V. G. Gokhale şi N. L. Phalnikar (1949); L. H. Briggs şi R. H. Locker (1950)
p.t. 23–26°C	exudatele lemnului de *Pentaspadon motleyi*	P. v. Romburgh şi H. G. v. Veen (1929–1931); H. J. Backer şi N. H. Haack (1941)
p.t. 195–196°C	numeroase uleiuri eterice	J. F. Eykmann (1885); A. G. Perkin (1909); K. Bernhard şi H. Albrecht (1947); L. Hörhammer şi A. Scherm (1945)
p.t. 157 °C	numeroase uleiuri eterice	A. Cahours (1843); E. Gildemeister şi Fr. Hoffmann (1956)

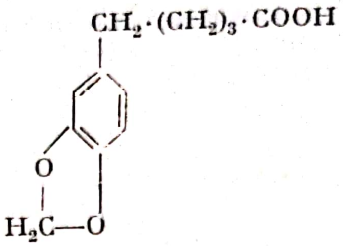
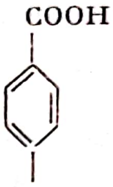
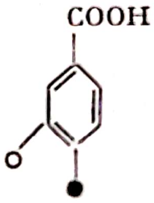
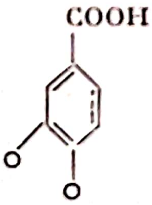
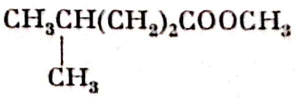
Denumirea (in ordine alfabetică)	Formula chimică
Acid tetrahidropiperinic	
Acid p-toluic (critminic)	
Acid vanilinic	
Acid veratric	
Esteri *Esteri cu acidul formic* Formiat de amil	$HCOOC_5H_{11}$
Ester metilic al acidului izocapronic	 $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}H(CH_2)_2COOCH_3$
Esteri cu acidul acetic Acetat de izoamil	$CH_3COOC_5H_{11}$

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 100–101 °C	fructele de *Piper longum*	V. G. Gokhale şi colab. (1949)
p.t. 180 °C	ulei eteric de *Crithmum maritimum*	Hérouard (1866); M. Delépine (1910)
p.t. 205–206 °C	ulei eteric de *Cerasus lusitanica, Papaver somniferum, Berberis thunberghii*	H. Hérissey şi colab. (1939); H. Schmid şi P. Karrer (1945); Y. Ishida şi T. Okamura (1956)
p.t. 179 °C	ulei eteric de *Sabadilla officinalis*	E. Merc (1839)
p.f. 130 °C d^{0} 0,9018	ulei eteric de mere	G. Klein (1932)
	ulei eteric din fructele de *Ananas sativus*	A. J. Haagen-Smit şi colab. (1945)
p.f. 142 °C d_4^{18} 0,8739 n_D^{18} 1,40143	ulei eteric de mere şi de *Eucalyptus globulus*	G. Klein (1932)

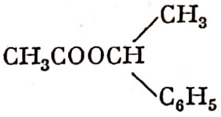
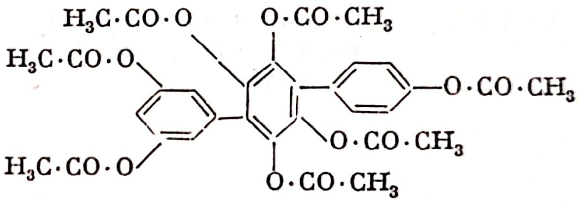
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Acetat de n-hexil	$CH_3COOC_6H_{13}$
Acetat de n-octil	$CH_3COOC_8H_{17}$
Acetat de benzil	$CH_3COOCH_2C_6H_5$
Acetat de α-feniletil	 $CH_3COOCH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}$
Protoleucomelon	
Esteri cu acidul propionic	
Propionat de amil	$C_2H_5COOC_5H_{11}$
Propionat de octil	$C_2H_5COOC_8H_{17}$
Esteri cu acidul butiric	
Butirat de etil	$C_3H_7COOC_2H_5$
Butirat de butil	$C_3H_7COOC_4H_9$
Butirat de izoamil	$C_3H_7COOC_5H_{11}$

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 169–170°C $d^{17,5}$ 0,889	ulei eteric de *Heracleum spondylium*	G. Klein (1932)
p.f. 210 °C d^{16} 0,8177	,,	,,
p.f. 216 °C d_{20}^{15} 1,062 n_D^{20} 1,50324	ulei de iasmin și de ylang-ylang	,,
p.f. 222 °C d_{20}^{16} 1,058 n_D^{20} 1,495	ulei eteric de *Gardenia brasiliensis*	,,
p.t. 203–205°C	*Polyporus leucomelas*	M. Akagi (1951)
p.f. 160 °C d^{20} 0,8580	ulei eteric de cacao	G. Klein (1932)
p.f. 226,4 °C d^{20} 0,8833	ulei eteric de *Pastinaca saliva*	,,
p.f. 119,9 °C d_4^{20} 0,8788 n_D^{18} 1,39302	ulei eteric de *Heracleum sphondilium* și *giganteum*	,,
p.f. 164,8 °C d_{20}^{20} 0,8717	ulei eteric de *Eucalyptus perriniana* și altele	,,
p.f. 178,6 °C d_{20}^{19} 0,8657	ulei de levănțică	,,

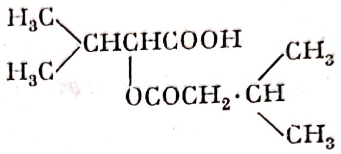
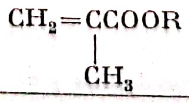
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Butirat de hexil	$C_3H_7COOC_6H_{13}$
Butirat de octil	$C_3H_7COOC_8H_{17}$
Esteri cu acidul izovalerianic Izovalerianat al acidului α-hidroxi-izovalerianic	
Esteri cu acidul capronic Capronat de octil	$C_5H_{11}COOC_8H_{17}$
Esteri cu acidul benzoic Benzoat de metil	$C_6H_5COOCH_3$
Benzoat de benzil	$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$
Esteri cu acidul acrilic și metacrilic Acrilat de etil	$CH_2{=}CHCOOC_2H_5$
Esteri ai acidului metacrilic	 $CH_2{=}\underset{\begin{subarray}{c}\vert\\ CH_3\end{subarray}}{C}COOR$
Esteri cu acidul cinamic Cinamat de metil	$C_6H_5CH{=}CHCOOCH_3$

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 205 °C d^0 0,8825	ulei eteric de *Heracleum giganteum*	G. Klein (1932)
p.f. 244—245 °C d^{15} 0,8692	ulei eteric de *Pastinaca sativa*	,,
	rădăcinile de *Valeriana officinalis*	E. Cionga (1935); T. H. Farmer (1948)
p.f. 275 °C d_0^0 0,8748	ulei eteric de *Heracleum sphondylium*	G. Klein (1932)
p.f. 199,2 °C d^{15} 1,0942 n_D^{15} 1,52049	balsamuri	,,
p.t. 21° C p.f. 323—324°C d_{20}^{19} 1,1224 n_D^{20} 1,5695	ulei de balsam de Peru	,,
p.f. 101 °C	fructele de *Ananas sativus* (0,77 mg/kg)	A. J. Haagen-Smit şi colab. (1943)
	ulei eteric de *Anthemis nobilis*	E. E. Blaise (1903)
p.t. 36 °C p.f. 254—255°C d_{20}^{35} 1,0700 n_D^{20} 1,56704	*Alpinia malacensis* şi *galanga* şi *Ocimum canum*	I. N. Rakshit (1938)

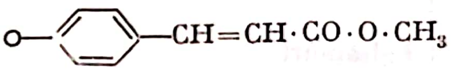
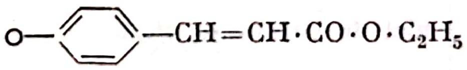
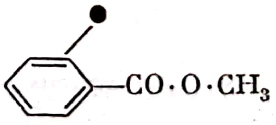
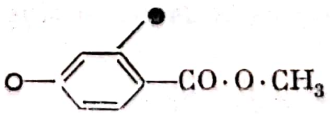
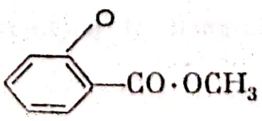
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Cinamat de etil	$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5$
Cinamat de benzil	$C_6H_5CH{=}CHCOOCH_2C_6H_5$
Cinamat de γ-fenilpropil	$C_6H_5CH{=}CHCOOCH_2\ CH_2CH_2C_6H_5$
Cinamat de cinamil (Stiracină)	$C_6H_5CH{=}CHCOOCH_2\ CH{=}CHC_6H_5$
Esteri cu acidul p-metoxi-cinamic p-Metoxicinamat de metil	
p-Metoxicinamat de etil	
Esteri cu acidul salicilic şi derivaţi Salicilat de metil	
4-Metoxi-salicilat de metil	
o-Metoxi-benzoat de metil	

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 12 °C p.f. 271 °C d_{20}^{15} 1,0546 n_D^{20} 1,55982	ulei de stirax, *Kaempheria galanga*	G. Klein (1932)
p.t. 39 °C p.f. 195–196 °C d_{15}^{25} 1,1066	ulei de stirax, balsam de Peru, de tolu și de capaibajacare	A. Machado și colab. (1941)
	ulei de stirax	K. Paech și M. V. Tracey (1955)
p.t. 44 °C d^4 1,1565	Stirax, balsam de Peru și de Honduras	W. Miller (1877)
p.t. 88–89 °C p.f. 314–315 °C	produs sub acțiunea microorganismului *Lentinus lepideus*	J. H. Birkinshaw și W. P. K. Findlay (1940)
p.t. 49–49,5°C p.f. 245 °C	ulei de camfor, *Hedychium spicatum*	M. Nakao și C. Shibuye (1924)
p.f. 222,2°C d^{15} 1,1890 n_D^{20} 1,537	ulei eteric de *Gaultheria procumbens*, de *Betula lenta* și multe alte uleiuri eterice	G. Klein (1932)
p.t. 49 °C p.f. 255 °C	ulei eteric din rădăcini de *Primula officinalis* și a.	G. Klein (1932)
p.t. 98,5–100 °C	ulei eteric de *Hyacinthus orientalis*	L. Hoejenbos și A. Coppens (1931)

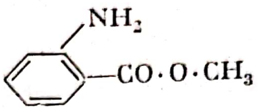
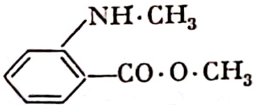
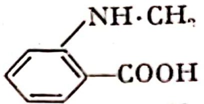
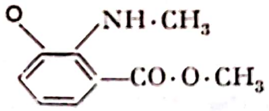
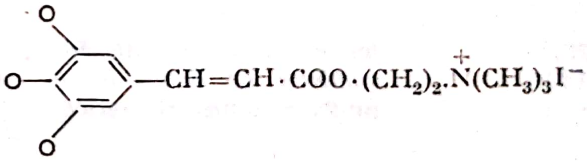
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică
Esteri cu acidul antranilic, metil- și metil-metoxiantranilic Antranilat de metil	
Metilantranilat de metil (I) și acidul N-metil-antranilic (II)	 I  II
3-Metoxi-metil-antranilat de metil (Damascenină)	
Alți esteri Iodura de sinapină	
Acid clorogenic	v. vol. I, p. 427
Ester hexahidromatricaric (Composit-cumulen I)	$CH_3(CH_2)_4CH{=}C{=}C{=}CHCOOCH_3$

Tabela 31 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 24–25 °C p.f.$_{14}$ 132 °C d^{15} 1,168 n_D^{20} 1,58345	ulei de flori de portocale și multe alte uleiuri eterice	H. Walbaum (1899); A. Hesse (1899); G. Klein (1932)
p.t. 18,5–19,5 °C d^{15} 1,120 n_D^{20} 1,5796	I. ulei de mandarine, tubercule de *Kaempferia ethelae*	I. H. Walbaum (1900); A. Hesse (1903); E. Goulding și O. D. Roberts (1915)
p.t. 178–179 °C	II. ulei eteric de *Grapefruit*	II. E. K. Nelson și H. H. Mottern (1934)
p.t. 24–25 °C p.f. 270 °C	ulei eteric de *Nigella damascena* și *aristata*	A. Schneider (1890); D. Keller (1908)
p.t. 186,2 °C	ulei eteric de *Sinapis alba*, drogul chinezesc *Draba nemorosa*	I. Gradamer (1897); H. P. Kung și W. Huang (1949)
p.f.$_{0,0001}$ 52–54 °C	*Matricaria inodora*, *Erigeron uniflorum*	N. A. Sörensen și K. Stavholt (1951)

terpenoide. În rășina de guajac și în șelac se găsește un trihidroxiacid, acidul aleuritinic.

Componenți aproape nelipsiți ai tuturor uleiurilor eterice sînt esterii unor acizi alifatici saturați și nesaturați și ai unor acizi aromatici. Acestor esteri se datorește în primul rînd mirosul caracteristic al uleiurilor eterice. Anumite uleiuri eterice, ca cel de bergamot, levănțică etc., sînt deosebit de bogate în esteri. Uleiurile eterice de *Gaultheria procumbens* și de *Betula lenta* conțin peste 90% salicilat de metil.

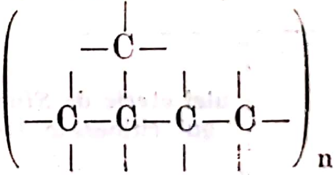
Printre substanțele aromate, volatile din fructele de ananas, au fost găsiți esterii metilici și etilici ai acizilor acetic, valerianic, izovalerianic, capronic, caprilic și acrilic (A. I. Haagen-Smit și colab., 1945), iar în cazul merelor esteri ai acizilor formic, acetic, propionic, n-butiric, n-valerianic, n-capronic și n-caprilic (A. R. Thompson, 1956).

Principalii acizi și esteri găsiți în uleiuri eterice și rășini, exceptînd acizii terpenoidici prezentați la terpenoide, sînt dați în tabela 31.

Interesantă este apariția acidului fluoracetic în frunzele tinere de *Dichapetalum cymosum*. Acidul fluoracetic este o otravă deosebit de puternică pentru organismele animale (doza letală pentru un șobolan de 200 g este de 1 mg); de aceea frunzele de *Dichapetalum cymosum* sînt otrăvitoare și pentru vite.

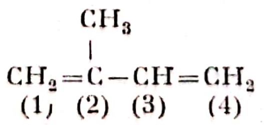
În fructele de *Dichapetalum toxicarium* se găsește acidul ω-fluoroleic, de asemenea foarte toxic pentru mamifere.

TERPENOIDE. TERPENI ȘI DERIVAȚI OXIGENAȚI

Terpenii și derivații lor oxigenați sînt substanțe specifice organismelor vegetale, ce formează componentele principale ale celor mai multe uleiuri eterice și rășini. Ei fac parte din grupul de substanțe numite terpenoide ce conțin un schelet poliizopentanic 

$$\left(\begin{array}{c} | \\ -\mathrm{C}- \\ |\quad\ |\quad\ |\quad\ | \\ -\mathrm{C}-\mathrm{C}-\mathrm{C}-\mathrm{C}- \\ |\quad\ |\quad\ |\quad\ | \end{array}\right)_n$$

aciclic sau ciclic. Terpenoidele pot fi considerate ca fiind formate din două sau mai multe molecule de izopren, unite prin legături 1—4 sau „cap la coadă" (regula izoprenoidă). Terpenii sînt hidrocarburi ce se supun acestei reguli.



$$\begin{array}{cccc} & CH_3 & & \\ & | & & \\ CH_2= & C- & CH= & CH_2 \\ (1) & (2) & (3) & (4) \end{array}$$

Izopren

De la terpeni se cunosc numeroși derivați oxigenați. În grupul terpenoidelor pot fi încadrate și carotinoidele și substanțele steroide.

În uleiurile eterice şi răşini se găsesc terpeni corespunzători formulei generale $(C_5H_8)_n$, precum şi derivaţi oxigenaţi ai lor, ca alcooli, aldehide, cetone, acizi şi oxizi.

Se consideră de obicei ca făcînd parte din terpenoide şi unele substanţe ce nu se supun cu stricteţe „regulei izoprenice'' sau care se abat de la formula generală $(C_5H_8)_n$, dar care prezintă totuşi caracteristici structurale asemănătoare cu cele ale terpenoidelor propriu-zise sau care sînt legate genetic de acestea. Aceste substanţe pot fi numite pseudo-terpenoide.

După numărul de unităţi izoprenice participante terpenii din uleiurile eterice şi răşini se pot grupa în :

monoterpeni, cu schelet format din 2 unităţi izoprenice, $(C_5H_8)_2 = C_{10}H_{16}$
sesquiterpeni, cu schelet format din 3 unităţi izoprenice, $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$
diterpeni, cu schelet format din 4 unităţi izoprenice, $(C_5H_8)_4 = C_{20}H_{32}$
triterpeni, cu schelet format din 6 unităţi izoprenice, $(C_5H_8)_6 = C_{30}H_{48}$
terpeni superiori, cu schelet format din mai mult de 6 unităţi izoprenice.

Precum se vede, diterpenii conţin un număr dublu, iar triterpenii un număr triplu de atomi de carbon faţă de monoterpeni.

De la toate aceste grupe de terpeni se cunosc numeroşi derivaţi oxigenaţi.

Chimia terpenilor şi a derivaţilor lor comportă multe probleme de mare interes teoretic şi preparativ, ce sînt studiate de chimia organică. În cele ce urmează vor fi considerate numai unele aspecte din chimia terpenoidelor, în primul rînd cele de interes biochimic.

Stabilirea structurii multor terpenoide a ridicat şi ridică probleme dificile. Servesc la stabilirea structurii reacţii de reducere, degradare şi transformare cît şi numeroase metode fizico-chimice. În multe cazuri, au putut fi confirmate chiar structuri mai complicate datorită reproducerii substanţelor prin sinteză. În timpul din urmă au putut fi lămurite şi numeroase probleme din stereochimia terpenoidelor.

În cercetările asupra structurii terpenoidelor s-a făcut uz, între alte metode fizico-chimice moderne şi de spectrele de rezonanţă magnetică nucleară (R. B. Bates şi colab., 1962 ; B. C. L. Weedon, 1962 ; J. M. Lehn şi G. Ourisson, 1962 ; D. Lavie şi colab., 1962 ş.a.).

Identificarea şi dozarea diferitelor terpenoide se face de obicei pe baza reacţiilor caracteristice pe care le dau grupările funcţionale prezente în moleculă.

MONOTERPENOIDE

După natura scheletului lor monoterpenoidele se împart în aciclice şi ciclice, iar acestea din urmă în monociclice şi biciclice. În uleiurile eterice şi răşini se găsesc monoterpeni (hidrocarburi) şi derivaţi oxigenaţi.

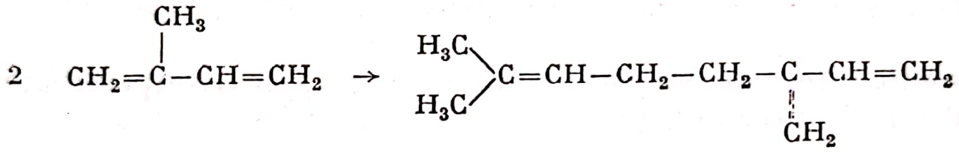
De multe ori se găsesc într-un organ al unei plante un număr mai mare de monoterpeni diferiţi. De exemplu în scoarţa de *Juniperus communis* au fost găsiţi următorii monoterpeni (H. Erdtman şi T. Kubota, 1961):

Camfen
Δ^3-Caren
p-Cimen
β-Felandren
Limonen
cis-Mentan
Mircen
α-Pinen
β-Pinen
α-Terpinen
γ-Terpinen
Terpinolen

(pentru formule, vezi tabela 32).

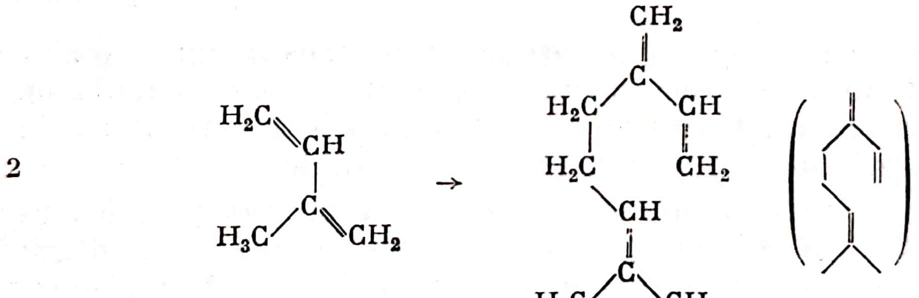
Un alt exemplu îl constituie uleiul eteric din frunzele de *Lindera strychnifolia*, care conţine numeroase monoterpenoide şi sesquiterpenoide (O'. Motl şi V. Lukeš, 1962).

MONOTERPENI ACICLICI, $C_{10}H_{16}$. Monoterpenii aciclici sînt formaţi din două unităţi izoprenice, conform



$$2\ CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

sau altfel scris



Izopren

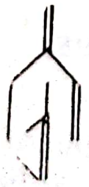
Monoterpen aciclic (Mircen)

În uleiuri eterice au fost găsiţi cîţiva monoterpeni aciclici dintre care cei mai importanţi sînt mircenul, ocimenul şi cosmenul.

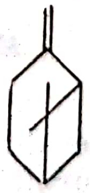
Mircenul se polimerizează prin şedere în dimircen, iar prin încălzire la temperaturi ridicate în diterpeni, de tipul α-camforenului (v. p. 1642).

În prezenţă de clorofilă mircenul se autooxidează în contact cu aerul, cu formarea unui hidroperoxid (R. L. Kenney şi G. S. Tischer, 1959).

Prin iradierea cu radiaţii ultraviolete a mircenului în soluţie eterică se obţine β-pinen alături de alţi produşi de transformare fotochimică (K. J. Crowley, 1962)

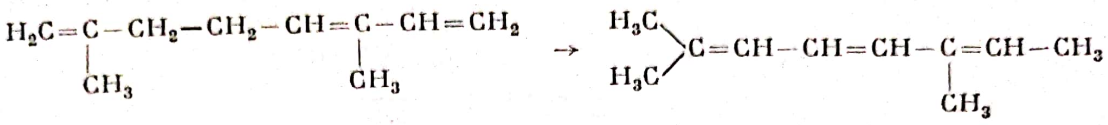


Mircen



β-Pinen

Ocimenul se izomerizează la încălzire în alocimen, care se poate obține și prin piroliza α-pinenului (B. A. Arbuzov și colab., 1934)



$$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>C{=}CH-CH{=}CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_3$$

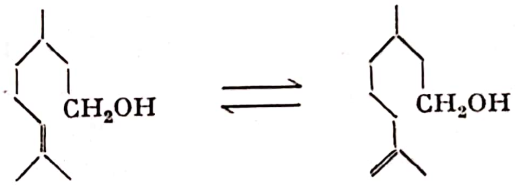
Ocimen Alocimen

Cosmenul, descoperit mai recent (I. S. și N. A. Sörensen, 1954), este mai sărac cu 2 atomi de hidrogen decît mircenul și ocimenul și nu este deci un monoterpen aciclic în sensul strict al definiției de mai sus. Totuși analogia structurală cu mircenul și ocimenul permite încadrarea lui în această grupă de terpeni.

Monoterpeni mai rar întîlniți sînt criptotaenenul și himenterenul (v. p. 1470).

MONOTERPENOIDE OXIGENATE ACICLICE. În uleiurile eterice se găsesc monoterpenoide aciclice conținînd grupări alcoolice, aldehidice și carboxilice. Ele dau reacțiile caracteristice alcoolilor, aldehidelor și acizilor nesaturați. O comportare specifică este ciclizarea lor ușoară cu formare de terpenoide ciclice.

Alcooli. (+) și (—)-**Citronelolul** pot exista sub două forme izomere, ce se găsesc probabil în echilibru, forma terpinolenică sau izopropilidenică și forma limonenică sau izopropenilică (Kötz și Steche, 1924; Grignard și Doeuvre, 1928)



Citronelol

forma terpinolenică sau izopropilidenică (2,6-dimetil-octen-2-ol-8) forma limonenică sau izopropenilică (2,6-dimetil-octen-1-ol-8)

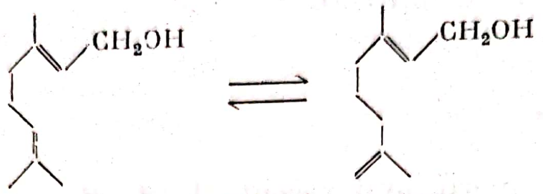
Spectrele în infraroșu par a indica că echilibrul este practic deplasat spre forma terpinolenică.

Citronelolul are miros plăcut de trandafiri. Citronelolul apare în uleiurile eterice de obicei în amestec cu geraniol, de care se deosebește printr-o rezistență mai mare față de agenți chimici.

Citronelolul se izolează de obicei, din uleiul de *Cymbopogon winterianus* (ulei de citronela de Java).

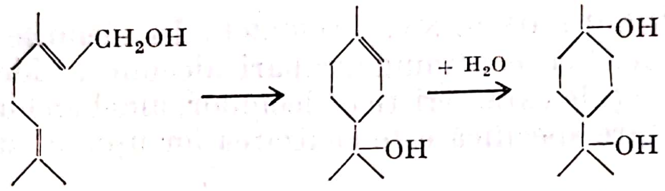
Recent (+) și (—)-citronelolul au fost obținute sintetic din (+) și (—)-pinan prin tratare cu diizobutilhidrură de aluminiu, urmată de oxidare și hidroliză (R. Rienäcker și G. Ohloff, 1961).

Geraniolul apare de asemenea sub formă de amestec a celor două forme izomere izopropilidenică și izopropenilică



forma izopropilidenică — Geraniol — forma izopropenilică

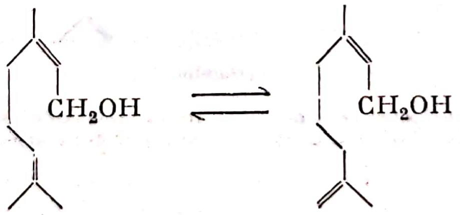
În contact cu aerul geraniolul se autooxidează. Sub acțiunea acizilor are loc o ciclizare a geraniolului cu formarea unei terpenoide monociclice, α-terpineol, care trece prin adiție de apă în terpin.



Geraniol — α-Terpineol — Terpin

Cu $CaCl_2$ geraniolul dă o combinație moleculară. Geraniolul are miros de trandafiri, mai slab decît cel al citronelolului. Se izolează ca și citronelolul din uleiul de citronela.

Nerolul este izomerul cis al geraniolului și există ca și acesta în două forme izomere

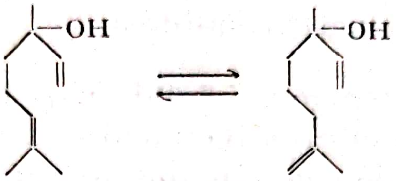


forma izopropilidenică — Nerol — forma izopropenilică

Din cauza configurației cis, nerolul se ciclizează mult mai ușor pentru a da α-terpineol, decît geraniolul.

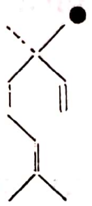
Nerolul nu formează combinație moleculară cu $CaCl_2$. Mirosul său de trandafiri este mai plăcut decît cel al geraniolului. Se izolează din uleiul de *Citrus bigaradia* sau de *Helichrysum angustifolium*. Obținerea nerolului în stare pură este dificilă, el fiind însoțit chiar după purificare de cantități mici de geraniol.

(+) și (—)-**Linaloolul**, izomer cu geraniolul și nerolul, este un alcool terțiar, ce apare de asemenea sub cele două forme, izopropilidenică și izopropenilică

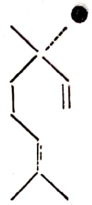


forma izopropilidenică — Linalool — forma izopropenilică

A fost stabilită următoarea configurație absolută pentru linaloolul (+) și (—) (G. Ohloff și E. Klein, 1962)



(+)-Linalool



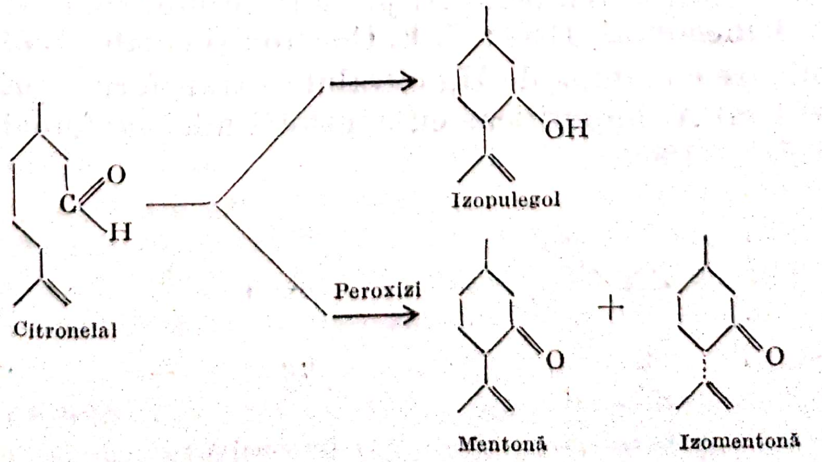
(—)-Linalool

Linaloolul este foarte sensibil față de acizi, suferind diferite transformări. Are miros caracteristic de lăcrimioare. Se izolează prin distilare fracționată din uleiul eteric de *Ocotea caudata*.

Aldehide. În uleiuri eterice se găsesc două aldehide monoterpenice aciclice ce corespund citronelolului și geraniolului.

(+) și (—)-**Citronelalul**, corespunzător (+) și (—)-citronelolului, apar ca amestec al formelor izomere, izopropilidenică („rodinal", Barbier și Bouveault, 1896) și izopropenilică (citronelal) (pentru formule, vezi tabela 32).

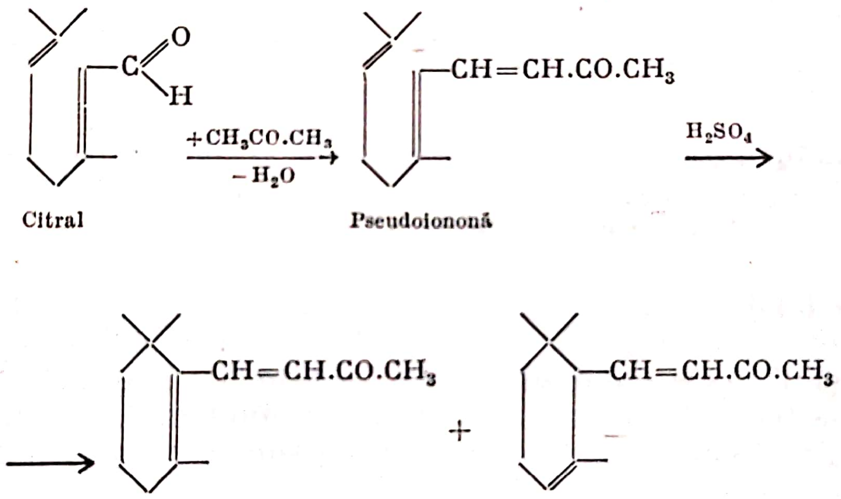
Citronelalul suferă ușor ciclizare. În prezență de acid fosforic diluat sau sub acțiunea radiațiilor ultraviolete ciclizarea duce la izopulegol, pe cînd în prezență de peroxizi organici se obține un amestec de mentonă și izomentonă (M. T. Bogert și T. Hasselstroem, 1930; C. Price și M. L. Dickmann, 1948; J. P. Monthéard, 1965)



Izolarea citronelalului reușește cel mai bine din uleiul eteric de *Cymbopogon winterianus* (ulei de citronela) sau de *Eucalyptus citriodora*, prin transformare în combinație bisulfitică.

Citralul, corespunzător geraniolului apare în uleiuri eterice sub formele izomere cis-trans, ca citral a (geranial) și citral b (neral), care există fiecare sub formă izopropilidenică în amestec cu cantități mici de formă izopropenilică. În uleiurile eterice se găsește sub formă de amestec format din 93—94 % citral a și 6—7% citral b.

Citralul se condensează cu acetona dînd pseudoiononă (F. Tiemann și P. Kruger, 1893); aceasta trece la încălzire cu H_2SO_4 diluat într-un amestec de α și β-iononă



Citral

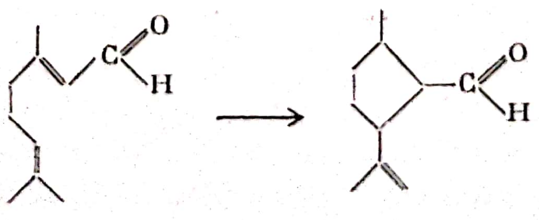
Pseudoiononă

β-Iononă

α-Iononă

În prezență de BF_3 pseudoionona se ciclizează formînd mai multă α-iononă, iar în prezența unui amestec de H_2SO_4 și acid acetic mai multă β-iononă (Kitcher, 1952; J. R. Naves, 1953). În nitrometan se formează în prezență de H_2SO_4 la temperaturi joase în primul rînd α-iononă (V. A. Smit și A. V. Semenovski, 1959; V. F. Cucerov și colab., 1961).

La iluminare cu lampă de Hg citralul se transformă prin fotoizomerizare în fotocitral A, impurificat cu cantități mici de fotocitral B (R. C. Cookson și colab., 1962)



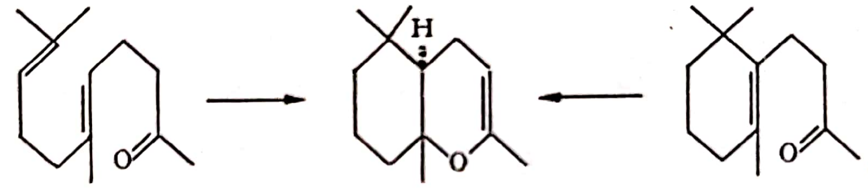
Citral

Fotocitral A

Citralul este un ulei gălbui, cu miros intens de lămîie. Izolarea se face de obicei din uleiul eteric de *Cymbopogon flexuosus*. La separarea citralului a de citral b servește proprietatea primului de a da mai ușor combinații cu sulfitul acid de sodiu și cu acidul cianacetic, decît citralul b. A fost realizată sinteza totală a citralului (G. I. Samohvalov și colab., 1962).

Cetone și acizi. Au fost găsiți în uleiuri eterice cîteva cetone și cîțiva acizi monoterpenici aciclici, care sînt prezentați în tabela 32.

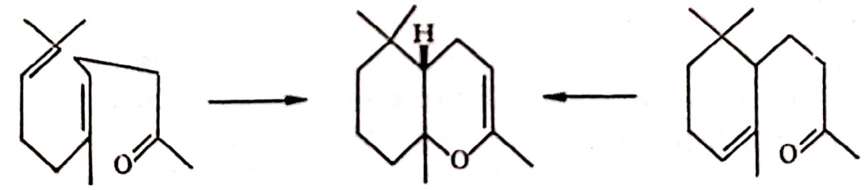
Trans-geranilacetona și dihidro-β-ionona se ciclizează sub acțiunea catalitică a acidului sulfuric în hidro-cromenă de tip trans, iar cis-geranilacetona și dihidro-α-ionona în cis-izomerul corespunzător (V. F. Kutșerov și colab., 1962)



trans-Geranil-acetonă

Hidro-cromenă tip trans

Dihidro-β-iononă



cis-Geranil-acetonă

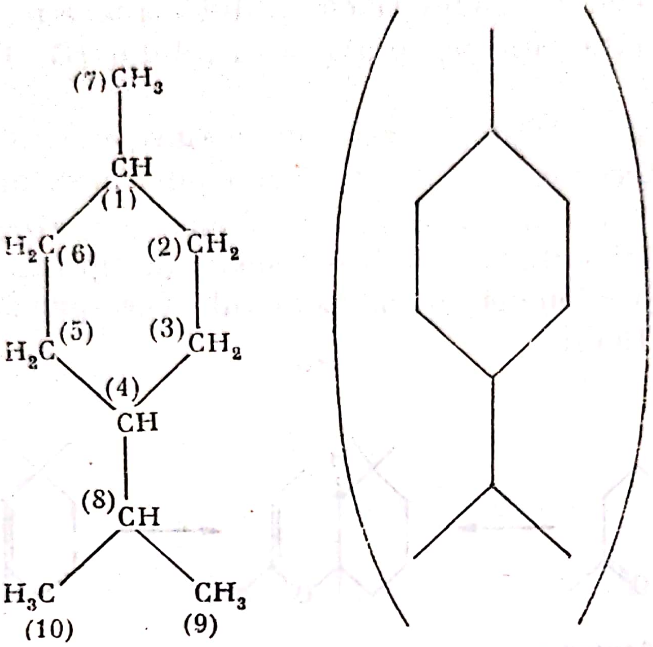
Hidro-cromenă tip cis

Dihidro-α-iononă

Aceste ciclizări indică relații ce există între monoterpenoide și cromene care se găsesc de asemenea printre componenții uleiurilor eterice.

MONOTERPENOIDE CU CICLU FURANIC. În uleiuri eterice se găsesc o serie de derivați furanici, ce pot fi considerați ca monoterpenoide cu ciclu furanic. Unele din ele cum sînt perilenul și rosenoxidul, nu conțin alt atom de oxigen decît cel furanic, altele ca elsholtziona și β-dihidroelsholtziona sînt cetone. Aceste substanțe sînt prezentate în cadrul acestui capitol, la substanțele heterociclice cu oxigen ca heteroatom.

MONOTERPENI MONOCICLICI, $C_{10}H_{16}$. Monoterpeni monociclici se găsesc în numeroase uleiuri eterice. Marea majoritate a terpenilor din această grupă poate fi considerată ca derivînd de la hidrocarbura saturată ciclică numită mentan (1-metil-4-izopropil-ciclohexan).



Mentan

Monoterpenii monociclici din uleiurile eterice ce derivă de la mentan sînt nesaturați; ei conțin două duble legături.

În unele cazuri rare se întîlnesc monoterpeni monociclici cu ciclu format din 5 atomi de carbon. Mentanul a fost găsit pînă în prezent numai în terebentina unui pin american. (Goldblatt, 1952).

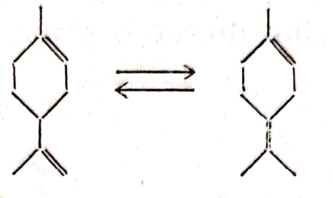
(+) și (—)-Limonenul (menta- $\Delta^{1,8}$ -diena) este unul din cei mai răspîndiți terpeni din această grupă. Limonenul dextro- și levogir sînt lichide nestabile, cu miros slab de lămîi sau portocale. Prin încălzire sau sub acțiunea acizilor ei se transformă în forma inactivă, numită dipenten. Limonenul dextrogir se izolează mai bine din ulei de portocale sau chimen, iar cel levogir din uleiul cocenilor de brad alb, prin distilare fracționată și purificare prin transformare în derivat tetrabromurat (pt. 104°C).

Dipentenul (**(±)-limonen**), forma optic inactivă, este de asemenea foarte răspîndit în uleiuri eterice. Dipentenul este un lichid cu miros de lămîie, ce se rezinifică ușor în contact cu aerul.

Tratat cu formaldehidă în prezență de catalizatori acizi, dipentenul se transformă într-o rășină (Y. Watanabe și colab., 1959).

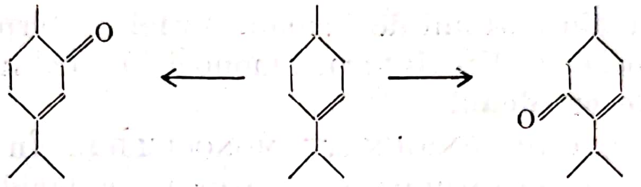
Se izolează de obicei din uleiul eteric de *Canarium luzonicum* (ulei eteric din rășina elemi de Manila), prin distilare fracționată și purificare sub formă de derivat tetrabromurat (p.t. 125°C).

Limonenul se poate izomeriza într-o reacţie reversibilă în terpinolen (G. A. Rudakov şi M.M. Sesstajeva, 1959)



Limonen Terpinolen

$\Delta^{3(4)}$-Mentena este un terpen monociclic ce trece prin oxidare cu terţbutil-cromat în cetonele (+)-carvenonă şi (±)-$\Delta^{3(4)}$-menten-5-onă (K. Fujita, 1961)



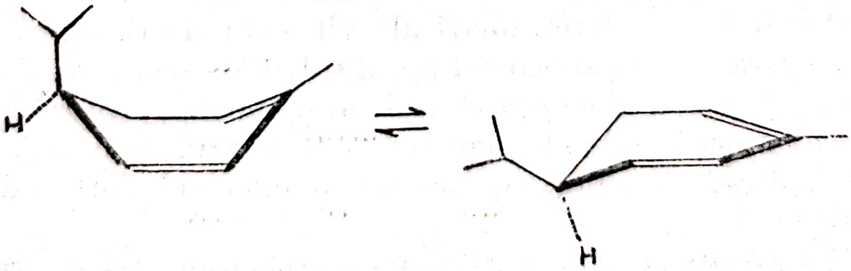
(+)-Carvenonă $\Delta^{3(4)}$-Mentenă (±)-$\Delta^{3(4)}$-Menten-5-onă

α-**Terpinenul** (**menta**-$\Delta^{1(2),3}$-**diena**), cu miros slab de lămîie, care este de obicei însoţit în uleiuri eterice de cantităţi mai mici de γ-**terpinen** (**menta**-$\Delta^{1(6),3}$-**diena**), se autooxidează şi rezinifică uşor la aer.

Terpinolenul (**menta**-$\Delta^{1(2),4(8)}$-**diena**) trece sub acţiunea acizilor în α-terpinen.

(+) **şi** (—)-α-**Felandrenul** (**menta**-$^{1(2),5}$-**diena**) sînt puţin stabile şi se polimerizează uşor la încălzire. α-Felandrenul dextrogir se izolează prin distilare fracţionată cel mai convenabil din uleiul eteric de *Foeniculum vulgare*, iar α-felandrenul levogir din uleiul eteric de *Eucalyptus dives*.

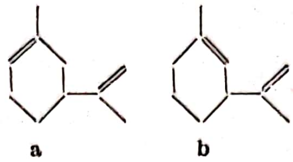
S-a stabilit recent că (—)-α-felandrenul există la temperatura camerei sub două forme în echilibru, cărora li s-au atribuit următoarele structuri sterice (H. Ziffer şi colab., 1962)



(+) **şi** (—)-β-**Felandrenul** (**menta**-$\Delta^{1(7),2}$-**diena**), cu proprietăţi asemănătoare cu ale α-felandrenului, se izolează de obicei prin distilare fracţionată din uleiul eteric de *Oenanthe phellandrium*.

Menta-$\Delta^{2,8}$-**diena** se izolează prin distilare fracţionată din uleiul eteric de *Phenopodium anthelminthicum* şi se purifică prin transformare în derivat tetrabromurat (pt. 117°C).

Silvestrenul (carvestrenul) a și b, despre care se credea că se găsesc în uleiurile de terebentină din *Pinaceae*, s-au dovedit a fi produși de transformare ai monoterpenilor biciclici Δ^3- și Δ^4-carena (v. p. 1508), care apar în timpul prelucrării uleiurilor de terebentină (V. H. Krestinski și colab., 1930/31).



Silvestren

În cazuri rare se întîlnesc în unele uleiuri eterice terpeni monociclici cu ciclul format din 5 atomi de carbon. Astfel de terpeni sînt **osmanul** și **chamena** (v. tabela 32). Un alt terpen monociclic care se abate de la ,,regula izoprenică'' este **ortodenul.**

MONOTERPENOIDE OXIGENATE MONOCICLICE. În uleiuri eterice se găsesc frecvent alcooli saturați și nesaturați, aldehide, cetone, oxizi și acizi monoterpenici monociclici.

Alcooli saturați. În comparație cu alcoolii monociclici nesaturați, numărul alcoolilor saturați din uleiuri eterice este mic.

Mentolul (1-metil-4-izopropil-ciclohexanolul-(3)) dispune în moleculă de 3 atomi de carbon asimetrici și poate exista în consecință sub 8 forme stereoizomere, adică 4 racemați, scindabili fiecare în 2 antipozi optici, (±)-mentol, (±)-neomentol, (±)-izomentol și (±)-neoizomentol. În uleiuri eterice a fost găsit numai (—)-mentolul și (+)-neomentolul.

(—) - Mentolul formează cristale aciculare sau bastonașe incolore, cu miros caracteristic de mentă și gust răcoritor. Prin oxidare (—) - mentolul trece în mentonă (v. p. 1451).

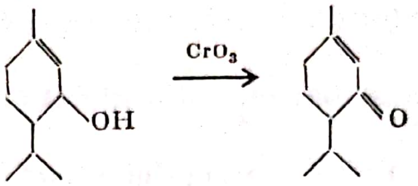
Configurația sterică a formelor optic inactive și active ale mentolului a putut fi stabilită prin determinări ale vitezelor de reacție la formarea esterilor cu clorură de p-nitrobenzoil (J. Read, 1934) (v. formula (—)-mentolului, tabela 32. Izolarea se face din uleiul de mentă prin cristalizare din soluție eterică, după prealabila separare a mentonei ca oximă. (+)-Neomentolul se izolează din uleiul de mentă japonez sub formă de ester cu acidul ftalic.

Mentolul găsește largi aplicații în industria cosmetică și farmaceutică.

cis-Terpinul (1,8-dihidroximentanul) are proprietatea de a forma cu o moleculă de apă un hidrat bine cristalizat. Terpinul este folosit la prepararea industrială a α-terpineolului.

Alcooli nesaturați. Au fost găsiți în uleiuri eterice numeroși alcooli nesaturați.

Piperitolul (**Δ^1-mentenol-(3), 1-metil-4-izopropil-ciclohexen-1-ol-(3)**) se transformă prin oxidare cu acid cromic în cetona corespunzătoare, piperitona



Piperitol Piperitonă

Terpinenolul-(4) (**Δ^1-mentenol-(4), 1-metil-4-izopropil-ciclohexen-1-ol-(4)**) este un lichid cu miros slab de liliac, ce se izolează mai bine din uleiul eteric de *Juniperus communis*.

Diferit de structura celorlalţi alcooli din această grupă, în sensul că nu conţine scheletul mentanului, este carquejolul.

Alţi alcooli nesaturaţi din această grupă se găsesc în tabela 32.

Aldehide. Aldehide monoterpenice monociclice se întîlnesc în cantitate mică numai în cîteva uleiuri eterice. Cea mai importantă din aceste aldehide este **felandralul (aldehida Δ^1-tetrahidro-cuminică)**, un ulei cu miros asemănător aldehidei cuminice. Felandralul se izolează cel mai bine din uleiul eteric de *Eucalyptus cneorifolia* sau *hemipholia*, după separarea aldehidei cuminice prin tratare cu sulfit acid de sodiu.

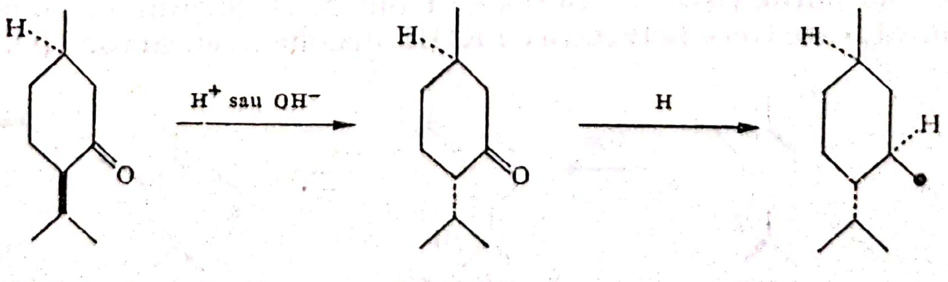
Alte aldehide din această grupă sînt înscrise în tabela 32.

Cetone şi hidroxi-cetone. Alături de alcoolii din această grupă de terpenoide se întîlnesc de asemenea frecvent în uleiuri eterice cetone monociclice.

Mentona (1-metil-4-izopropil-ciclohexanonă-(3)) există sub 6 forme izomere, deoarece gruparea izopropil se poate găsi faţă de gruparea metil, în poziţie cis şi trans (vezi formule, tabela 32), iar fiecare din aceste forme apar ca (+), (—) şi (±). Forma cis poartă denumirea de mentonă, forma trans de izomentonă (O. Zeitschel şi H. Schmidt, 1926).

Mentona este un ulei puţin dens, cu miros de mentă şi gust amărui, slab răcoritor.

Sub acţiunea acizilor şi alcaliilor (—)-mentona se transformă la cald în (+)-izomentonă. Prin reducere (—)-mentona trece cu randament mare în (—)-mentol



(+)-Izomentonă (—)-Mentonă (—)-Mentol

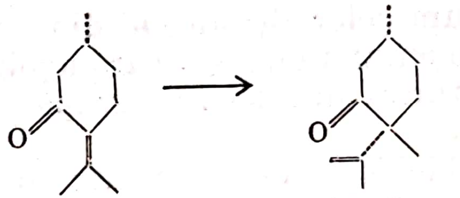
Mentona se izolează din uleiul de mentă prin distilări repetate în vid.

(+) şi (−)-**Piperitona** (**1-metil-4-izopropil-ciclohexen-1-ona-(3)**) este un ulei cu miros de mentă ce se racemizează uşor. Prin reducerea (+)-piperitonei se obţine un amestec de (+)-mentonă şi (+)-izomentonă (J. Read, 1936).

Piperitona se izolează mai bine din uleiul eteric de *Eucalyptus dives* prin distilare fracţionată.

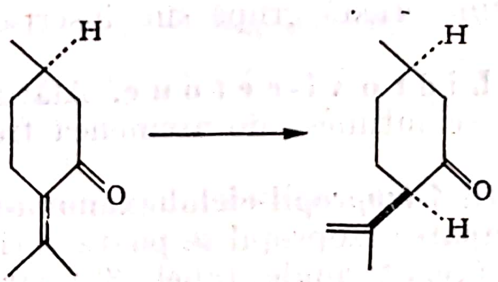
(+)-**Pulegona** (**1-metil-4-izopropiliden-ciclohexanona-(3)**) este un ulei cu miros de mentă ce se izolează mai convenabil din uleiul eteric de *Mentha pulegium* sub formă de combinaţie bisulfitică.

Supusă acţiunii agenţilor metilanţi (+)-pulegona este transformată în (−)-metil-izopulegonă (E. J. Eisenbraun şi colab., 1960)



(+)-Pulegonă (−)-Metil-izopulegonă

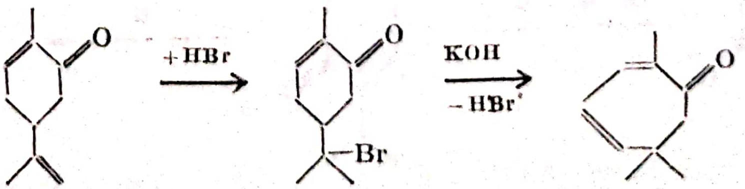
Prin izomerizare termică (+)-pulegona a fost transformată în (+)-izopulegonă (C. Djerassi şi colab., 1962).



(+)-Pulegonă (+)-Izopulegonă

(+)-**Izopulegona** (**1-metil-4-izopropenil-ciclohexanona-(3)**) însoţeşte (+)-pulegona în uleiuri eterice. Sub acţiunea alcaliilor şi a acizilor (+)-izopulegona se transformă în (+)-pulegonă. (+)-Izopulegona nu dă combinaţie bisulfitică, ceea ce permite separarea ei de (+)-pulegonă.

(+), (−) şi (±)-**Carvona** (**1-metil-4-izopropenil-ciclohexen-1-ona-(2)**) este un ulei puţin vîscos cu miros de chimen, ce dă prin adiţie de HBr un bromhidrat, care trece la tratare cu KOH alcoolic în eucarvonă (O. Wallach, 1899)

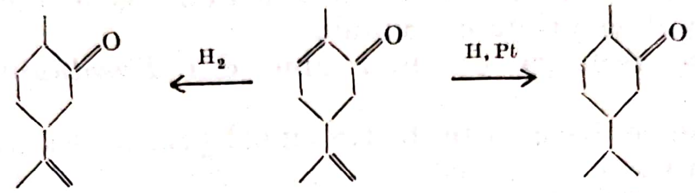


Carvonă Bromhidrat de carvonă Eucarvonă

(+)-Carvona se izolează cel mai bine din uleiul de chimen, (—)-carvona din uleiul eteric de *Mentha spicata crispa* și (±)-carvona din uleiul eteric de *Cymbopogon martini*.

Dihidrocarvona (1-metil-4-izopropenil-ciclohexanona-(2)) care se poate obține prin hidrogenarea carvonei, este un ulei cu miros de mentă. Se izolează din uleiul eteric de *Carum carvi*, sub formă de combinație bisulfitică.

(—)-Tetrahidrocarvona (carvomentona, 1-metil-4-izopropil-ciclohexanona-(2)) se poate obține prin hidrogenarea catalitică totală a carvonei



Carvotanacetona (1-metil-4-izopropil-ciclohexen-1-ona-(2)) a putut fi preparată printre altele, prin încălzirea în tub închis a α-tujonei (v. p. 1467) (Semmler, 1889).

Bucocamforul (diosfenol, 1-metil-4-izopropil-ciclohexen-1-ol-2-ona-(3)) care formează o masă cu miros caracteristic asemănător mentei, se izolează prin congelare sau precipitare cu CO_2 din soluție alcoolică, din uleiul eteric al frunzelor de *Barosma serratifolium*. Se poate prepara din mentonă prin oxidare cu $FeCl_3$.

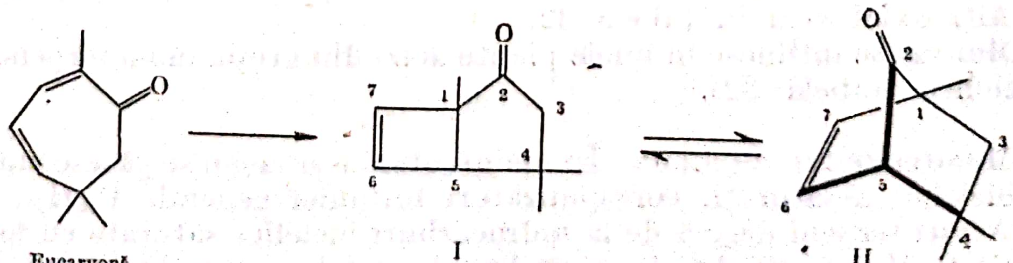
Înrudite cu cetonele monoterpenice monociclice propriu-zise sînt cetonele ciclice nesaturate, ionona și irona.

α- și β-Ionona se obțin prin ciclizarea citralului, respectiv a pseudoiononei, după cum s-a arătat la citral (v. p. 1446). Din cauza mirosului lor plăcut de viorele, iononele se utilizează în parfumerie. În natură apare probabil β-ionona.

α-, β- și γ-Irona, a căror structură admisă mai de mult a trebuit să fie revizuită (L. Ruzicka și colab., 1940, W. E. Bachmann, 1947), se caracterizează ca și ionona prin mirosul plăcut de viorele. Se utilizează ca și ionona în parfumerie. În natură apare β-irona.

Un caz special de cetonă monoterpenoidă îl constituie **eucarvona**, care conține un ciclu format din 7 atomi de carbon (v. și p. 1452).

Eucarvona se izomerizează prin fotoizomerizare în 1, 4, 4, -trimetil-biciclo-hept-6-en-2-onă (I) și 1,5,5-trimetil-norbern-2-en-7-onă (II) (G. Büchi și colab., 1960/61; J. J. Hurst și G. H. Whitham, 1961)



Recent eucarvona a fost obţinută sintetic plecînd de la 2,2-dimetil-ciclohexanonă (R. A. Barnes şi W. J. Houlikan, 1961).

Oxizi. De la terpenii şi terpenoidele aciclice şi ciclice s-au putut obţine *in vitro* o serie de oxizi (N. Prilejaev, 1909). În uleiuri eterice au fost găsiţi o serie de oxizi derivaţi ai monoterpenilor monociclici.

1,8-Cineolul (eucaliptolul, cineolul)) foarte răspîndit în numeroase uleiuri eterice, este un lichid cu miros caracteristic asemănător camforului, ce se solidifică la +1°C. Cu acizi şi săruri formează combinaţii de adiţie cristaline, de tipul sărurilor de oxoniu.

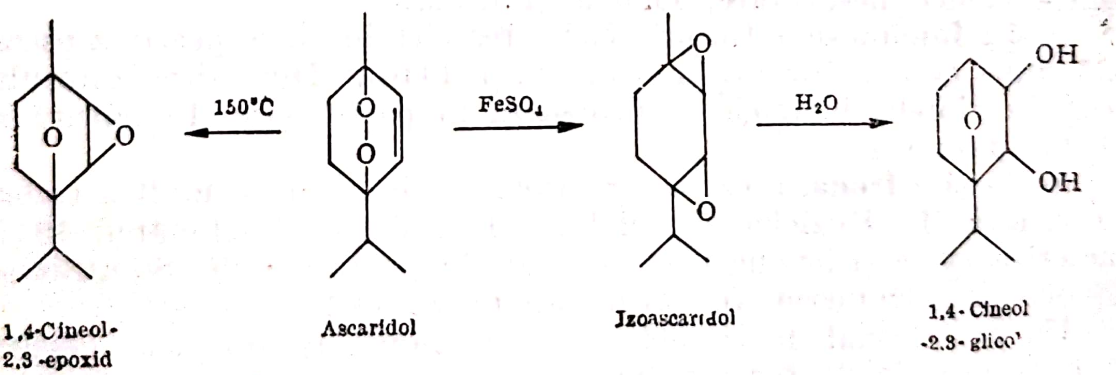
Cineolul se izolează cel mai bine din *Eucalyptus globulus* prin congelare.

1,4-Cineolul se deosebeşte de 1,8-cineol prin aceea că nu se solidifică prin răcire la 1°C.

Ascaridolul, obţinut prin oxigenarea α-terpinenului în prezenţă de clorofilă (G. O. Schenk şi K. Ziegler, 1944), se găseşte în cîteva uleiuri eterice. Ascaridolul este un lichid toxic cu miros şi gust neplăcut.

Prin încălzire la 150°C ascaridolul se transformă cu reacţie violentă, în 1,4-cineol-2,3-epoxid.

Sub acţiunea sulfatului feros apos ascaridolul se transformă mai întîi în izoascaridol, care dă cu apa 1,4-cineol-2,3-glicol. În această reacţie apar în cantitate mică ca produşi secundari, două hidroxicetone stereoizomere (4-hidroxi-3-izopropil-4-metil-ciclohexanone) (E. K. Nelson, 1911, 1913; Iakob şi G. Ourisson, 1958; B. T. Davis şi colab., 1961; D. Brown şi colab., 1962)



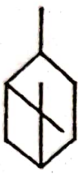
Ascaridolul se izolează mai convenabil din ulei eteric de *Chenopodium anthelminticum* prin distilare fracţionată în vid. Se utilizează la combaterea unor viermi intestinali.

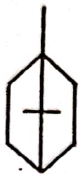
Alţi oxizi vezi în tabela 32.

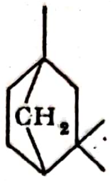
Mai rar se întîlnesc în unele plante acizi din grupa monoterpenoidelor monociclice (tabela 32).

Monoterpeni biciclici. În uleiuri eterice şi răşini se găsesc monoterpeni biciclici nesaturaţi, corespunzători formulei generale $C_{10}H_{16}$.

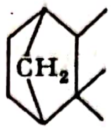
Aceşti terpeni derivă de la hidrocarburi biciclice saturate cu formula generală $C_{10}H_{18}$, de tip diferit, ce se deosebesc prin natura biciclului. Monoterpenii biciclici şi monoterpenoidele oxigenate biciclice găsite în natură pot fi considerate ca derivînd de la următoarele hidrocarburi biciclice saturate


Pinan

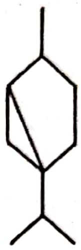

Camfan

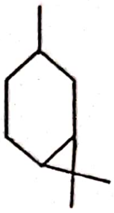


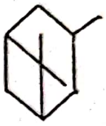
Fenchan



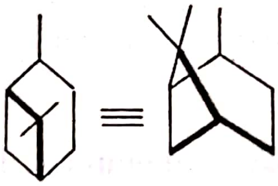
Izocamfen

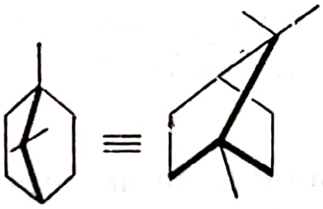

Tujan

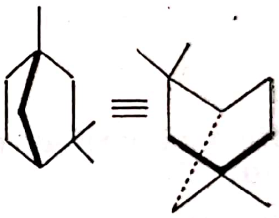

Caran


Izopinan

Formulele sterice ale pinanului, camfanului şi fenchanului se prezintă precum urmează


Pinan


Camfan

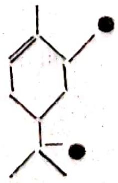

Fenchan

Caracteristice pentru monoterpenii biciclici sînt numeroasele transpoziţii intramoleculare de tip Wagner-Meerwein, care pot surveni sub acţiunea diferiţilor reactivi, ducînd la modificări ale scheletului. Mecanismul acestor transpoziţii constituie un capitol deosebit de interesant al chimiei organice.

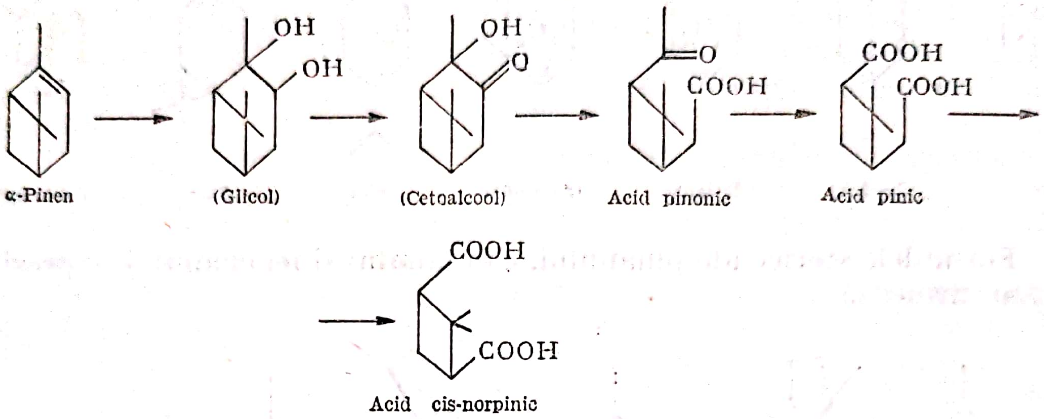
Grupa pinanului. Aparţin acestei grupe unii din monoterpenii biciclici mai răspîndiţi şi mai bine studiaţi.

α-Pinenul apare sub formă dextrogiră (australen), levogiră (terebenten) şi sub formă (±) în numeroase uleiuri eterice, însoţit de cantităţi mici de β-pinen.

α-Pinenul este un lichid cu miros caracteristic, ce se rezinifică dacă este păstrat timp mai îndelungat în contact cu aerul umed, în urma unui proces complicat de hidratare şi autooxidare. Între altele se formează în acest proces prin hidratarea α-pinenului sobrerol, iar prin autooxidare mai întîi un hidroperoxid (K. Suzuki, 1935/37) şi apoi verbenol şi verbenonă (v. p. 1462).

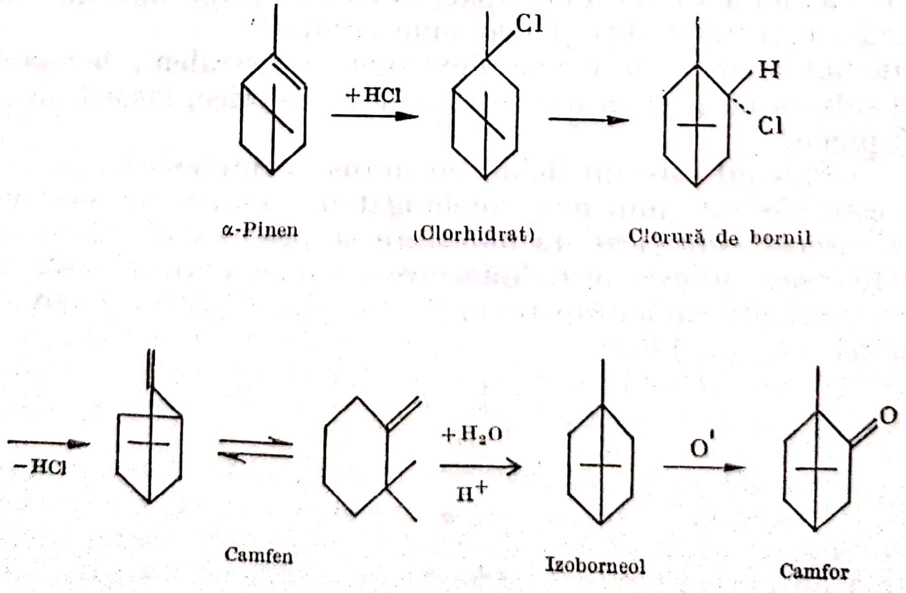

Sobrerol

Structura α-pinenului a fost lămurită prin reacţii de degradare oxidativă (E. Wagner şi colab., 1891—1896; Baeyer, 1896), în care se obţine mai întîi un glicol, apoi un cetoalcool, acid pinonic, acid pinic şi în cele din urmă acid cis-norpinic


OH
OH
OH
O
O
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
α-Pinen
(Glicol)
(Cetoalcool)
Acid pinonic
Acid pinic
Acid cis-norpinic

Din acid norpinic a putut fi obţinut prin sinteză α-pinenul (G. Kompa, 1939).

Încălzit la temperaturi ridicate α-pinenul se transformă în limonen (v. p. 1448) şi apoi în cimen (v.p. 1296). Cu HCl gazos α-pinenul formează un clorhidrat cristalin, care se izomerizează în urma unei transpuneri în clorură de bornil (E. Wagner, 1899, transpoziţie Wagner-Meerwein). De la aceasta se poate ajunge la camfen, apoi la izoborneol şi prin oxidarea acestuia la camfor


+HCl
Cl
H
Cl
α-Pinen
(Clorhidrat)
Clorură de bornil
−HCl
+H₂O
H⁺
O'
O
Camfen
Izoborneol
Camfor

Prin acțiunea clorurii de sulfuril asupra α-pinenului se obține un amestec de produși de transformare clorurați, printre care se găsesc clorura de bornil și de pinocarvil (M. Ss. Malinovski și V. F. Iavorovskaia, 1959).

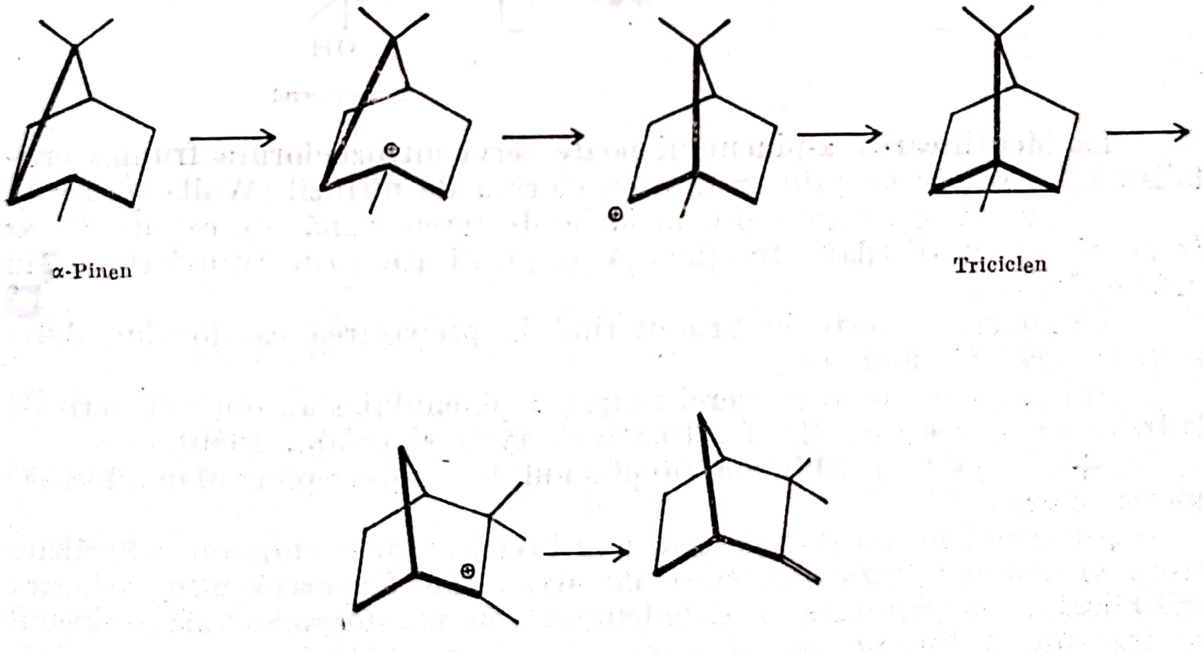
Acizii minerali diluați transformă α-pinenul la cald în cis-terpin (v. p. 1482). Prin adiție de apă în mediu slab acid α-pinenul trece în borneol (v. p. 1462).

α-Pinenul se izomerizează sub acțiunea trifluorurii de bor în camfen (K. Nagai, 1962).

La temperaturi ridicate în prezență de $ZnCl_2$ α-pinenul se dimerizează și trimerizează (A. M. Roșkov, 1958).

Prin oxidarea α-pinenului în prezență de peroxid de benzoil se obține hidroperoxid de α-pinen Y. Fushizaki și M. Saito, 1958.

În contact cu catalizatori acizi, solizi și fin măcinați, α-pinenul se transformă în camfen, triciclen și terpeni monociclici. Reacția de transformare în camfen și triciclen poate fi explicată prin formarea intermediară a unor carbocationi, conform următoarei scheme (G. A. Rudakov, 1962)



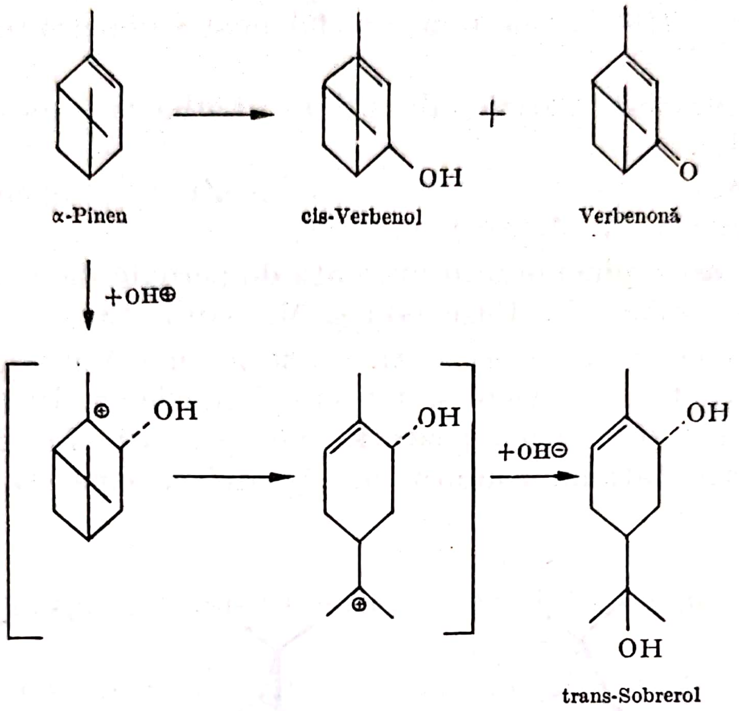
α-Pinen

Triciclen

Camfen

Prin iradierea α-pinenului cu radiații γ se obțin o serie de izomeri, în primul rînd dipenten și ocimen, alături de care apar și produși de polimerizare (T. H. Bates și colab., 1962).

Sub acțiunea unor enzime din *Aspergillus niger* s-a obținut din α-pinen ca produs principal cis-verbenol și ca produși secundari verbenonă şi trans-sobrerol (P. K. Bhattacharyya şi colab., 1960), conform următoarelor reacţii



La identificarea α-pinenului poate servi nitrozoclorura frumos cristalizată, ce se obţine prin tratare cu clorură de nitrozil (Wallach, 1889).

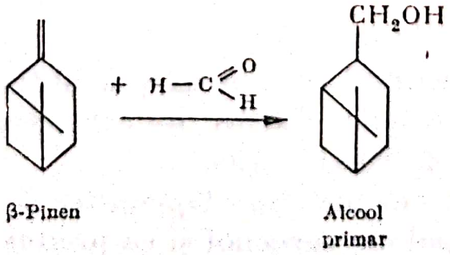
α-Pinenul se izolează din uleiurile de terebentină (de ex. de *Pinus halpensis*) prin distilare fracţionată şi purificare prin transformare în nitrozoclorură.

α-Pinenul serveşte în primul rînd la prepararea camforului, după metoda arătată mai sus.

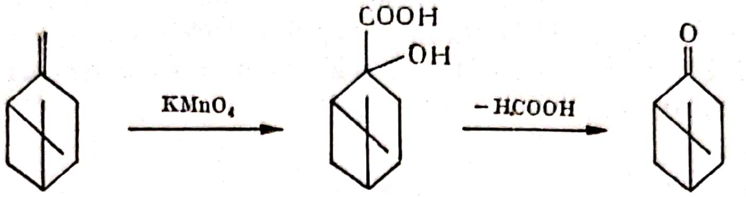
Sub acţiunea unor ciuperci asupra α-pinenului s-au obţinut derivaţi hidroxilaţi ai acestuia (P. K. Bhattacharyya şi colab., 1960).

(+), (−) şi (±)-β-Pinenul (nopinenul) însoţeşte α-pinenul în diferitele uleiuri eterice.

β-Pinenul se transformă uşor în alţi terpeni, de exemplu prin încălzire trece în α-pinen. Spre deosebire de acesta nu formează nitrozoclorură cristalizată. Încălzit timp mai îndelungat cu paraformaldehidă β-pinenul se transformă într-un alcool primar (I. Bain, 1946)

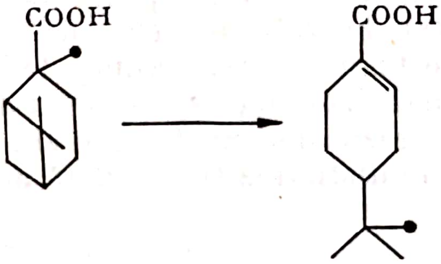


Oxidanții transformă β-pinenul în cetona biciclică, numită nopinonă, care a fost izolată mai nou prin cromatografie în fază gazoasă din ulei de levănțică (P. A. Stadler, 1960)



β-Pinen Acid nopinic Nopinonă

Acidul nopinic poate fi transformat și în acid oleuropeic (v. p. 1504) (W. Herz și H. J. Wahlborg, 1962)



Acid nopinic Acid oleuropeic

Prin iradierea α- și β-pinenului cu radiații γ-Co^{60} se formează izomeri și polimeri, de ex. din α-pinen se obține ocimen (v. p. 1457) care trece prin iradiere prelungită în alocimen (v. p. 1443) (T. H. Bates și T. F. Williams, 1960).

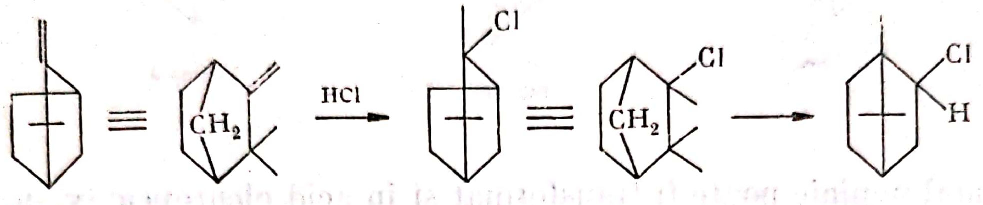
β-Pinenul nu precipită, spre deosebire de α-pinen, acetatul mercuros dintr-o soluție alcoolică de acetat mercuric. Separarea β-pinenului de α-pinen se poate realiza datorită diferenței de solubilitate în alcool diluat (Austerweil, 1926).

La tratarea β-pinenului cu LiAlH$_4$ se formează complecși, din care a fost obținut prin hidroliză trans-pinan (R. Lalande și J. Ducasse, 1961).

Izolarea β-pinenului se face cel mai bine din uleiul de terebentină de *Pseudotsuga douglasii* sau din uleiul de terebentină francez, prin distilare fracționată, sau separare de α-pinen prin spălări repetate cu alcool 70%.

Grupa camfanului. Din această grupă face parte (+), (−) și (±)-**camfenul** care se găsește în uleiuri eterice îndeosebi sub formă dextro- și levogiră. A fost izolat pentru prima dată de Golubov (1888) din uleiul eteric obținut din acele de *Abies sibirica* (bradul siberian). Camfenul formează cristale stabile la aer, cu miros slab de camfor. Înainte de a fi găsit în natură camfenul fusese obținut din clorură de bornil, în urma eliminării de HCl sub acțiunea bazelor (Dumas, 1834). Structura lui a fost stabilită prin cercetări mai îndelungate de E. Wagner (1890—1899).

Prin introducere de HCl gazos într-o soluție alcoolică de camfen se obține mai întîi clorhidratul, care se transformă în urma unei transpoziții în clorură de izobornil (Berthelot, 1858)



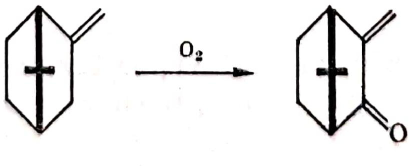
Camfen Clorhidrat de camfen Clorură de izobornil

Prin încălzirea camfenului cu H_2SO_4 în acid acetic glacial, se obține transformarea lui în acetat de izobornil, care dă prin saponificare izoborneol (Wallach, 1886; Bertram și Walbaum, 1894). Acesta trece prin oxidare în camfor (vezi mai sus reacțiile α-pinenului).

Camfenul nu adiționează clorură de nitrozil. Izolarea camfenului se realizează cel mai bine prin distilarea fracționată a uleiului eteric din acele bradului siberian.

Grupa fenchanului. Se cunoaște un singur reprezentant, **fenchena,** care poate exista sub 4 forme izomere α, β, γ și δ. Dintre acestea numai α-fenchena pare să se găsească în cîteva uleiuri eterice. Existența ei ca produs primar în uleiuri eterice nu este însă certă, deoarece există posibilitatea formării ei în timpul operațiilor de izolare prin deshidratarea alcoolului α-fenchilic (v. p. 1465).

Prin autooxidarea α-fenchenei se obține ca produs principal 3-ceto-α-fenchenă, alături de cantități mici de hidroperoxid, aldehide și acizi (M. Saito și Y. Fushizaki, 1960)



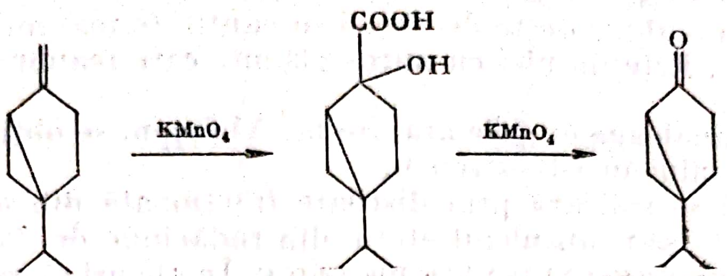
α-Fenchenă 3-Ceto-α-fenchenă

Fenchena este un lichid cu miros asemănător camfenului.

Grupa tujanului. Fac parte din această grupă tujanul, tujenul și sabinenul.

(+)-α-**Tujenul** se întîlnește rar în uleiuri eterice. Se izolează mai bine din uleiul eteric de *Boswellia serrata*.

Sabinenul se găsește sub formă dextrogiră sau levogiră în unele uleiuri eterice. Prin oxidare sabinenul trece în acid sabinenic și mai departe în sabina-cetonă

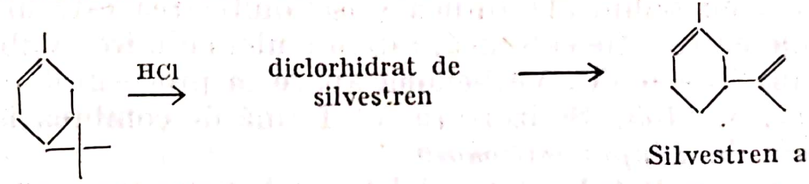


Sabinen Acid sabinenic Sabina-cetonă

Sabinenul se izolează prin distilare fracționată din uleiul eteric de *Juniperus sabina*.

Grupa izocamfanului. Are un singur reprezentant și anume **santena (norcamfenul)**, un lichid cu miros neplăcut care se rezinifică ușor. Cu clorura de nitrozil santena formează o combinație caracteristică. Santena se izolează prin distilare fracționată din uleiul eteric de *Santalum album*.

Grupa caranului. Aparțin aci Δ³- și Δ⁴- carenul. (+) **și** (—)- Δ³-**Carenul**, este un ulei incolor cu miros de mucegai. La tratare cu HCl inelul

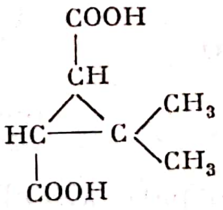


Silvestren a

Δ³-Caren

ciclopropanic al Δ³-carenului se deschide cu formare de diclorhidrat de silvestren, din care se obține prin fierbere cu acetat de Na în acid acetic sau cu anilină, silvestrenul a (Krestinski și colab., 1929—1931)

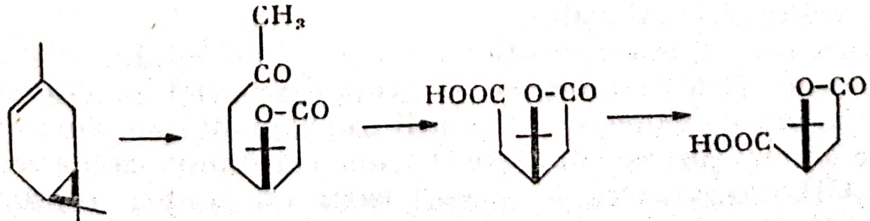
Prin oxidarea în etape a Δ³ -carenului cu O_3, Ag_2O și NaOBr se obține o deschidere a inelului ciclohexenic la nivelul dublei legături, urmată de o degradare oxidativă cu formare de acid caronic.



$$\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \\ \text{HC}\text{—}\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

Acid caronic

La oxidare cu $KMnO_4$ în H_2SO_4 diluat (+)- Δ³-carenul se transformă în acid (—)-terebic, reacția trecînd prin etapa intermediară a acidului (+)-terpenilic (R. Sandberg, 1960)



(+)-Δ³-Caren (+)-Homoterpenil-metil-cetonă Acid (+)-terpenilic Acid (—)-terebic

Δ^3-Carenul se izolează cel mai convenabil din uleiul eteric de *Pinus longifolia* prin distilare fracţionată.

(+)-**Δ^4-Carenul** însoţeşte de obicei în cantitate mai mică Δ^3-carenul în uleiuri eterice. Este un ulei cu miros plăcut, care reaminteşte de cel al cimolului.

În reacţii analoage cu cele arătate la Δ^3-caren, se obţine o transformare a Δ^4-carenului în silvestren b.

Δ^4-Carenul se izolează prin distilare fracţionată din uleiul de terebentină finlandez sau din uleiul eteric din rădăcinile de *Pinus silvestris*.

MONOTERPENOIDE OXIGENATE BICICLICE. În uleiuri eterice se întîlnesc numeroşi alcooli, aldehide, cetone şi acizi, derivaţi ai monoterpenilor biciclici, prezentaţi în tabela 32.

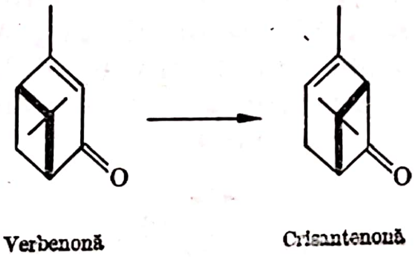
Grupa pinanului. Fac parte o serie de alcooli, aldehide, cetone şi acizi.

Mirtenolul este un alcool care se prezintă ca un ulei vîscos, cu miros specific. Se izolează prin distilare fracţionată din uleiul eteric de *Myrtus communis*.

Alcoolul pinocarveol, un ulei cu miros de terebentină, se izolează din uleiul eteric de *Eucalyptus globulus*, prin transformare în alcoolat de sodiu, tratarea acestuia cu anhidridă ftalică şi saponificarea esterului.

Verbenona, cu funcţie cetonică, este un ulei cu miros slab de camfor, care cristalizează la +6,5°C. Verbenona apare în procesul de autooxidare a α-pinenului (v. p. 1455). Se izolează sub formă de combinaţie bisulfitică din uleiul eteric de *Lippia citriodora*.

Sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete verbenona trece în cetona izomeră, **crisantenonă** (J. J. Hrist şi Gh. Whitham, 1960)



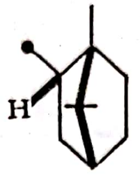
Grupa camfanului. Fac parte alcooli, cum este borneolul şi cetona numită camfor, cunoscute încă de mult.

Borneolul (camforul de Borneo) se găseşte sub formă (+), (−) şi (±) liber şi uneori esterificat cu acid acetic, în multe uleiuri eterice. Borneolul formează plăci sau foiţe hexagonale, volatile, cu miros caracteristic, asemănător celui al camforului.

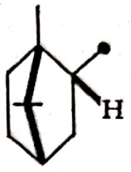
Cercetări asupra configuraţiei sterice a borneolului (Vavon, 1924; Asahina şi Sano, 1936) au arătat că gruparea —OH se găseşte faţă de planul inelului ciclohexanic opusă punţii izopropilidenice, aşa cum se vede în formulele de mai jos. Se cunoaşte şi izomerul numit izoborneol, la care gruparea —OH este aşezată de aceeaşi parte cu puntea izopropilidenică.

Prin oxidarea cu acid cromic şi alţi oxidanţi borneolul trece în camfor. Cu cloralul şi bromalul, borneolul formează produşi de adiţie.

Se izolează din uleiuri eterice bogate în borneol, prin răcirea cu amestec răcitor a fracțiunii ce fierbe între 205—215°C.



(+)-Borneol



(−)-Borneol

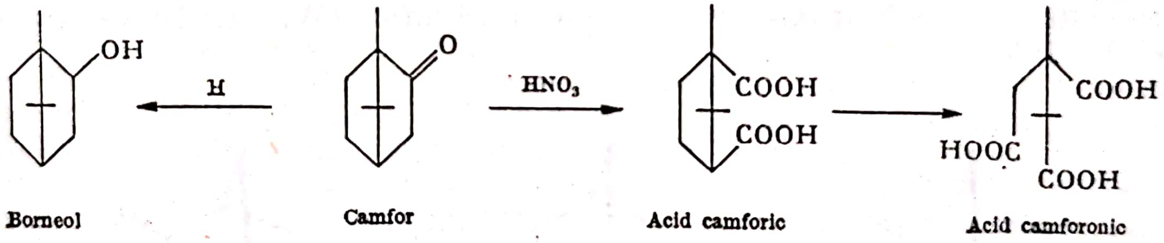
Înrudit cu alcoolii din grupa camfanului este **santenolul**, care nu dispune decît de 9 atomi de carbon în moleculă (v. tabela 32).

Camforul, numit și camfor japonez, apare în uleiuri eterice sub formă (+) și (—), mai rar sub formă (±). A fost utilizat încă de popoarele din antichitate, îndeosebi de cele din China.

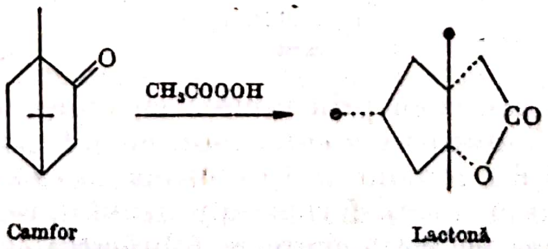
Se prezintă ca o masă cristalină, transparentă, cu miros specific, solubilă în solvenți organici, insolubilă în apă. Caracteristic este constanta crioscopică deosebit de mare și ușurința cu care se antrenează cu vapori de apă.

Camforul este cel mai important și mai bine studiat derivat oxigenat al monoterpenilor biciclici. Formula sa a fost dedusă din comportările sale de către Bredt (1893).

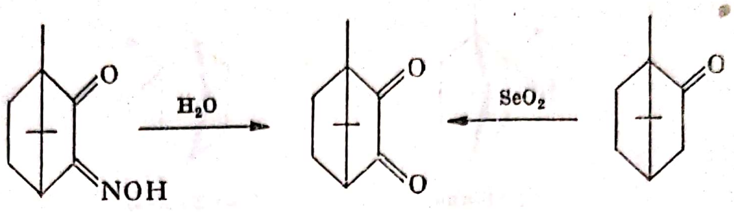
Prin reducere camforul trece în borneol, iar prin oxidare cu acid azotic, într-un acid bibazic numit acid camforic și mai departe în acidul tribazic, numit acid camforonic



Prin oxidare cu acid peracetic sau persulfuric, camforul este transformat într-o lactonă (J. D. Connolly și K. H. Overton, 1961)

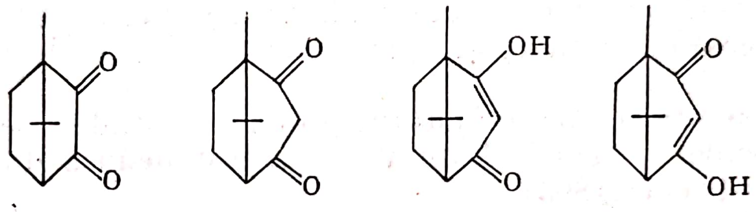


Gruparea carbonilică a camforului poate fi pusă în evidență prin reacțiile caracteristice cetonelor, formare de oximă, hidrazonă și semicarbazonă. Prin nitrozare se obține izonitrozo-camforul, care trece prin hidroliză în camforchinonă (Claisen, 1893); aceasta se poate obține și prin oxidarea camforului cu bioxid de selen (J. Simonsen, 1934)



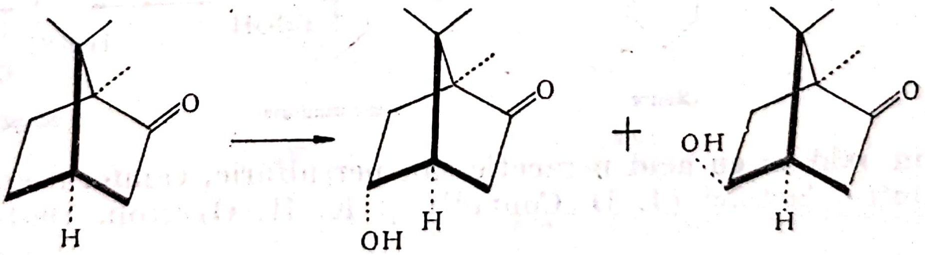
Izonitrozo-camfor Camfor-chinonă Camfor

Camforchinona poate fi transformată, prin tratare cu diazometan sau prin alte metode, în 1,8,8-trimetil-biciclo-[3,2,1]-octadionă-(2,4), numită homocamforchinonă, care există sub formă dicetonică și enolică (H. Rupe și F. Häfliger, 1940; B. Eistert și colab., 1962)



Camforchinonă Homocamforchinonă

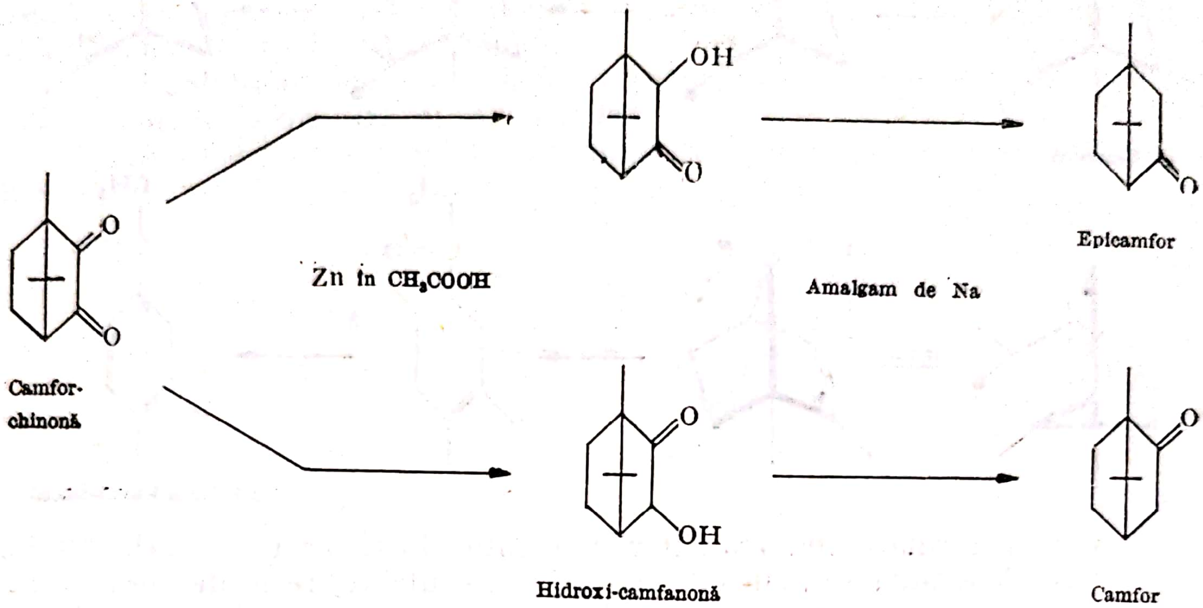
Prin reacții enzimatice, cu ajutorul unor culturi de *Pseudomonas*, s-a putut introduce o grupare hidroxilică la C_5 al (+)-camforului cu formare de 5-endo-hidroxi- și 5-exo-hidroxicamfor (W. H. Bradshaw și colab., 1959)



(+)-Camfor 5-Endo-hidroxi-camfor 5-Exo-hidroxi-camfor

Camforul se poate izola prin răcirea cu amestec răcitor a fracțiunii uleiului eteric din *Cinnamomum camphora*, cu p.f. 200–220°C. Industrial camforul se prepară din lemnul de *Cinnamomum camphora* prin antrenare cu vapori de apă, sau prin transformarea pinenului, respectiv a camfenului. Camforul este utilizat pe scară mare la fabricarea celuloidului, a pulberii fără fum și în industria farmaceutică.

Epicamforul, izomer cu camforul, se poate obține prin reducerea camfor-chinonei cu zinc și amalgam de sodiu. În reacție, care trece prin faza intermediară de hidroxi-camfanonă, se obține epicamfor în amestec cu camfor (J. Bredt şi M. Bredt-Savelsberg, 1929; W. Hückel şi O. Fechtig, 1962)



De la santenolul înrudit cu alcoolii din grupa camfanului se obţine prin oxidare **santenona** (tabela 32).

Grupa fenchanului. Fac parte alcoolul fenchilic şi cetona fenchona.

Alcoolul fenchilic există sub două forme α şi β, corespunzătoare borneolului şi izoborneolului (v. p. 1462). Fiecare din acestea apare sub formele (+), (—) şi (±). În uleiuri eterice pare să se găsească un amestec de α- şi β-alcool fenchilic. Forma (±) izolată din *Pinus palustris* se prezintă ca o masă cristalină cu miros neplăcut de mucegai. Din produsul brut, formele α şi β se pot separa sub formă de esteri (J. Kenyon şi H.E.M. Priston, 1925). Forma α a fost obţinută în stare foarte pură prin încălziri repetate la 180°C cu bisulfit de potasiu (I. L. Kondakov, 1929).

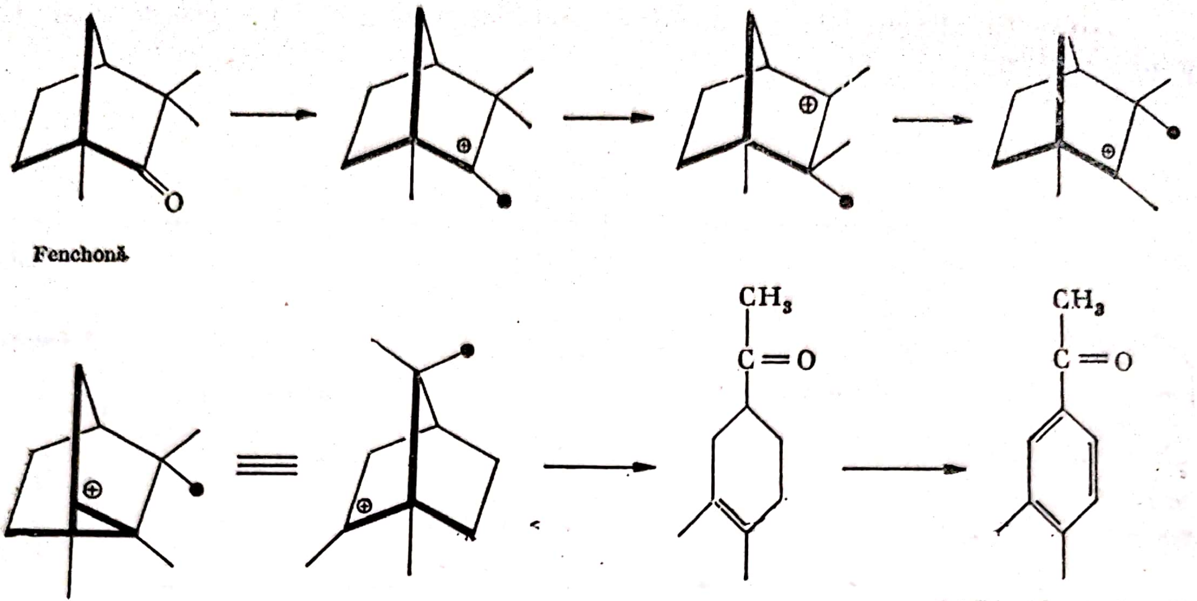
Alcoolul α- şi β-fenchilic se prepară prin reducerea fenchonei (v. mai jos). Alcoolul α-fenchilic se formează în urma unei transpoziţii la hidratarea unui amestec de α şi β-pinen (Ph. Barbier şi V. Grignard, 1909).

Alcoolul fenchilic se izolează cel mai bine din uleiul lemnului de *Pinus palustris* prin esterificări repetate cu acid boric, urmate de saponificări.

(+) şi (—)-**Fenchona** este un lichid incolor cu gust amar şi miros asemănător celui al camforului.

Prin reducerea fenchonei se obţine un amestec de alcool α şi β-fenchilic. Fenchona dă o oximă dar nu formează fenilhidrazonă (Wallach, 1891),

Sub acţiunea acidului sulfuric concentrat, la cald, fenchona se transformă în 3,4-dimetilacetofenonă, conform următorului mecanism (J.E. Marsh, 1899; H. E. Zaugg, 1945; R. P. Lutz şi J.D. Roberts, 1962)


Fenchonă
O
⊕
CH₃
C=O
3,4-Dimetil-aceto-fenonă

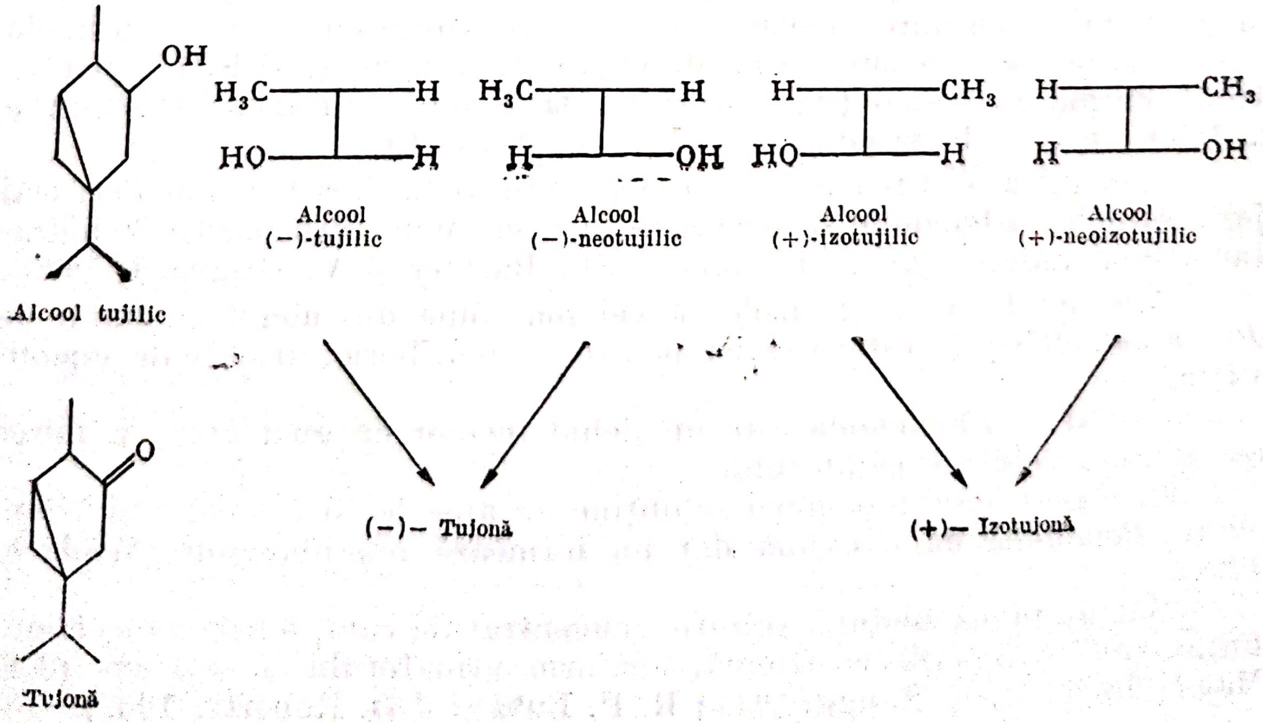
O transformare analogă suferă şi camforul (J. Bredt şi colab., 1901).

(+)-Fenchona se izolează mai bine din uleiul eteric de *Foeniculum vulgare*, iar (—)-fenchona din cel de *Thuja occidentalis*, în ambele cazuri prin oxidarea altor componente cu HNO_3 şi antrenarea fenchonei cu vapori de apă.

Grupa tujanului. Fac parte alcoolii sabinolul şi alcoolul tujilic şi cetonele tujona şi umbelulona.

Alcoolul tujilic se găseşte în uleiuri eterice sub formă (+) şi (—) liber şi ca ester cu acizii formic, acetic, izovalerianic, sau alţi acizi.

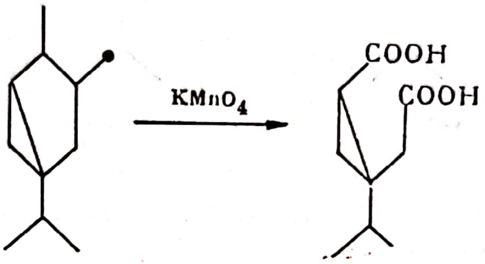
Alcoolul tujilic există sub diferite forme stereoizomere. Relaţiile sterice între aceste forme şi cetona corespunzătoare, tujona se prezintă precum urmează (T. Norin, 1962)


OH
Alcool tujilic
H₃C — H
HO — H
Alcool (—)-tujilic
H₃C — H
H — OH
Alcool (—)-neotujilic
H — CH₃
HO — H
Alcool (+)-izotujilic
H — CH₃
H — OH
Alcool (+)-neoizotujilic
O
Tujonă
(—)— Tujonă
(+)— Izotujonă

Alcoolul tujilic se poate obţine prin reducerea tujonei (Semmler, 1892 ; Wallach, 1893). Izolarea alcoolului tujilic se face prin distilare fracţionată în vid a uleiului eteric de *Artemisia absinthium*, după ce în prealabil tujona prezentă a fost separată prin agitarea uleiului cu o soluţie de sulfit acid de sodiu sau amoniu.

(+)-**Sabinolul**, care se găseşte în uleiuri eterice liber sau ca ester cu acid acetic, este un ulei cu miros plăcut.

Prin oxidare cu $KMnO_4$ sabinolul trece în acid α-tanacetondicarboxilic.

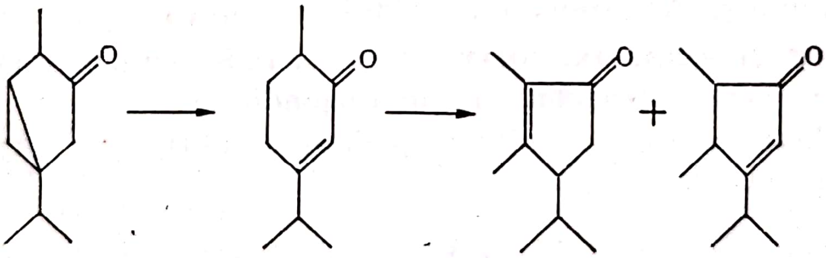


Sabinol

Acid α-tanacetondicarboxilic

Sabinolul se izolează cel mai bine din uleiul eteric de *Juniperus sabina* prin distilare fracţionată.

(—)-α-**Tujona**, este un lichid cu miros plăcut, ce se transformă parţial în β-tujonă prin încălzire cu o soluţie alcoolică de KOH. La tratare cu acizi diluaţi α-tujona trece mai întîi în carvenonă şi apoi, în urma deschiderii biciclului, într-un amestec de izotujone (R. H. Eastman şi A.V. Winn, 1960)

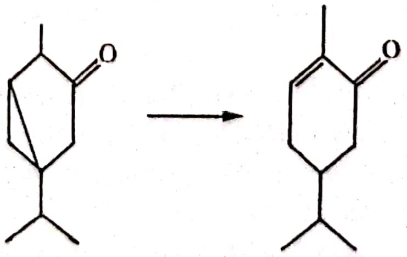


α- Tujonă

Carvenonă

Izotujone

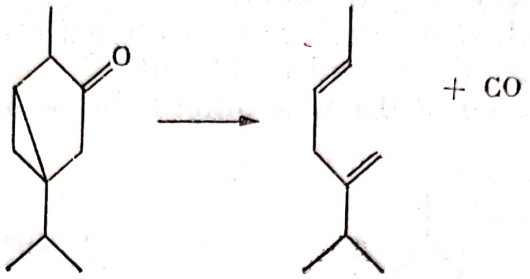
Oxidanţii transformă α-tujona ca şi sabinolul în acid α-tanacetondicarboxilic. Prin izomerizare termică α-tujona trece în carvotanacetonă.



α-Tujonă

Carvotanacetonă

Sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete în regiunea 2500—3000 Å α-tujona este repede transformată în 2-izopropil-1,4-hexadienă cu eliminare de oxid de carbon (R. H. Eastman şi colab., 1963)



α-Tujonă   2-Izopropil — 1,4-hexadienă

α-Tujona se izolează cel mai bine sub formă de combinaţie bisulfitică din uleiul eteric de *Thuja occidentalis.*

(+)-β-**Tujona,** numită şi tanacetonă, stereoizomeră cu α-tujona, însoţeşte de obicei α-tujona în uleiuri eterice.

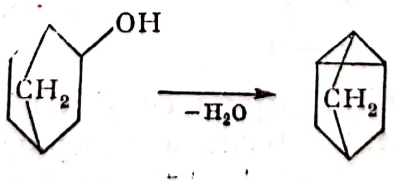
β-Tujona are proprietăţi fizice şi chimice asemănătoare cu cele ale α-tujonei.

Umbelulona, rar întîlnită în uleiuri eterice, este un lichid ce irită ochii şi mucoasele nazale. Se izolează sub formă de combinaţie bisulfitică sau sub formă de semicarbazonă din uleiul eteric de *Umbellularia californica.*

Grupa caranului. Fac parte acidul chamic, acidul izochamic, acidul chaminic şi Δ^3-caren-5,6-epoxidul prezentaţi în tabela 32.

MONOTERPENOIDE OXIGENATE TRICICLICE. Se cunosc şi cîteva monoterpenoide oxigenate triciclice, puţin răspîndite.

Prin deshidratarea alcoolului fenchilic se obţine un terpen triciclic numit ciclofenchen



Alcool fenchilic   Ciclofenchen

De la ciclofenchen derivă un alcool triciclic rar întîlnit în natură, **teresantalolul** care formează cristale sublimabile, cu miros intens de camfor. Se izolează din uleiul eteric de *Santalum album* prin distilare fracţionată şi transformare în ester ftalic.

De la teresantalol derivă aldehida nortriciclocka-santalalul şi acidul teresantalic (tabela 32).

SESQUITERPENOIDE

După cum s-a arătat mai sus (v. p. 1440), majoritatea sesquiterpenilor sînt formați din trei unități de izopren și corespund în consecință formulei generale $C_{15}H_{24}$. De la aceste hidrocarburi derivă combinații oxigenate, sesquiterpenoidele oxigenate. Sînt considerate sesquiterpenoide și derivații ce s-au format în urma unui proces de degradare a acestora și care se situează după numărul atomilor de carbon din schelet între monoterpenoide și sesquiterpenoide.

După scheletul lor se disting sesquiterpenoide aciclice și ciclice. Cele ciclice se pot clasifica după numărul ciclurilor din moleculă în mono-, bi- și triciclice și după sesquiterpenii în care se pot transforma sau cu care se pot considera ca fiind înrudiți, în sesquiterpenoide de tipul cadalinei sau eudalinei și în sesquiterpenoide azulenice. O încadrare riguroasă a sesquiterpenoidelor în diferite grupe întîmpină de multe ori dificultăți din cauza unor structuri mai complicate.

În uleiuri eterice se întîlnesc numeroase sesquiterpenoide, multe din ele fiind izolate abia în timpul din urmă. În unele cazuri sesquiterpenoidele constituie componentele principale ale uleiurilor eterice.

Studiul sesquiterpenoidelor îndeosebi al celor triciclice ridică probleme de structură complicate, oferind un domeniu vast de cercetare pentru chimia organică modernă. S-au obținut rezultate remarcabile în stabiliri de structură cu ajutorul metodei dehidrogenării cu sulf. Metoda constă în principiu în încălzirea substanței cu pulbere de sulf pînă la 250 °C, cînd are loc o degajare de H_2S cu formare de hidrocarburi cunoscute sau derivați ai acestora, ce pot fi identificați ușor (I. Ruzicka și colab., 1921). S-au înregistrat în ultimul timp progrese mari și în stereochimia relativă și absolută a sesquiterpenoidelor. Chimia sesquiterpenoidelor este astăzi ca și cea a di- și triterpenoidelor în plină dezvoltare. S-au obținut sesquiterpenoide și prin sinteză (J. M. Mellor și S. Munavalli, 1964).

Sesquiterpenii sînt de obicei uleiuri mai mult sau mai puțin vîscoase, cu puncte de fierbere superioare monoterpenoidelor și miros slab aromat.

În cele ce urmează sesquiterpenoidele ciclice sînt grupate după numărul ciclurilor din moleculă.

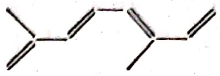
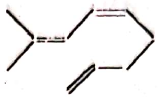
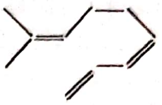
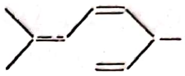
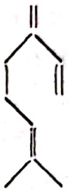
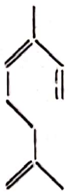
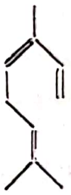
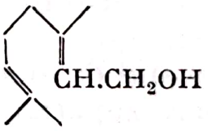
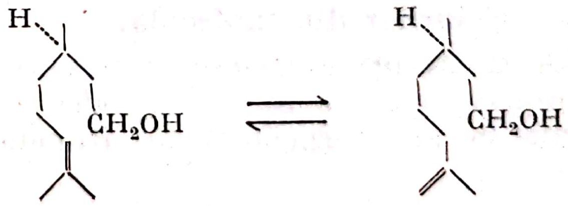
De multe ori se găsesc în aceeași plantă, ca de exemplu în lemnul de *Juniperus* sp. sau în *Atractylodes lancea* mai multe sesquiterpenoide împreună cu alte terpenoide (J. Runeberg, 1960; W. Z. Chow și colab., 1962).

SESQUITERPENI ACICLICI. Se cunoaște pînă în prezent un singur sesquiterpen aciclic natural cu structură precizată, **β-farnesenul** (F. Šorm și colab., 1949, tabela 33). Structura **α-farnesenului**, izolat din *Cymbopogon winterianus* (F. W. Semmler și K. E. Spornitz, 1913) nu este cunoscută.

SESQUITERPENOIDE OXIGENATE ACICLICE. În diferite uleiuri eterice au fost găsiți doi alcooli aciclici sesquiterpenoidici, farnesolul și nerolidolul.

Tabela

Monoterpenoide din uleiuri

Denumirea substanţei	Formula chimică
Monoterpeni aciclici	
Cosmen	
Criptotaenen	 sau 
Himenteren	
Mircen	
Ocimen	 sau 
Monoterpenoide oxigenate aciclice	
Alcooli	
Canabigerol	
(+)-Citronelol (Yacarol)	
(−)-Citronelol (Rodinol)	” din ulei de citronela

32

eterice şi răşini (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{0,3}$. 30 °C p.t. -2 °C	ulei eteric de *Cosmos bipinnatus* şi *verticillata*, *Amellus strigosus*	J. St. Sörensen şi colab. (1952, 1954)
p.f.$_{15}$ 67−68°C	ulei eteric de *Cryptotaenia japonica*	N. Hirao (1926)
	ulei eteric de *Hymenatherum tenuifolium*	U. G. Nayak şi colab. (1952)
p.f. 166−168 °C d_{15} 0,8013 n_D^{19} 1,4700	ulei eteric de *Pimenta acris*, frunzele, florile, fructele şi rădăcinile unor *Gramineae*, *Lauraceae*, *Rutaceae* etc.	P. B. Power şi Cl. Kliber (1895); A. C. Chapman (1903); B. A. Arbusov şi W. S. Abramov (1934); W. Karrer (1958)
p.f.$_{21}$ 73−74 °C d_{15} 0,801 n_D^{20} 1,4861	ulei eteric de *Ocimum basilicum* şi din cîteva *Rutaceae*, *Myrtaceae* şi *Compositae*	O. D. Roberts (1921); Y. Asahina (1923); A. R. Penfold (1930); L. Crabalona (1948); G. V. Pigulevski (1955)
p.t. 51−53°C	Haşiş (*Cannabis indica*)	Y. Gaoni şi R. Mechoulam (1964)
p.f. 224−224,5 °C p.f.$_7$ 109 °C d_{15} 0,8604−0,8629 $[\alpha]_D$ +4,17° n_D^{20} 1,45651−1,45791°	ulei eteric din frunzele unor *Geraniaceae*, *Gramineae*, *Rutaceae*, *Myrtaceae* şi *Verbenaceae*	A. Hesse (1894); E. Guenther (1949)
p.f.$_{15}$ 113−114 °C d_{15} 0,8612 $[\alpha]_D$ −4° 20′ n_D^{20} 1,45789	ulei eteric de *Rosa damascena* şi din frunzele unor alte *Rosaceae*, *Geraniaceae*, *Liliaceae* şi *Myrtaceae*	„rodinol": Eckart (1893); „roseol": V. V. Markovnikov şi S. N. Reformatski (1893); F. Tiemann şi R. Schmidt (1896); T. G. Jones şi colab. (1956); G. Kritchevsky şi A. B. Anderson (1955)

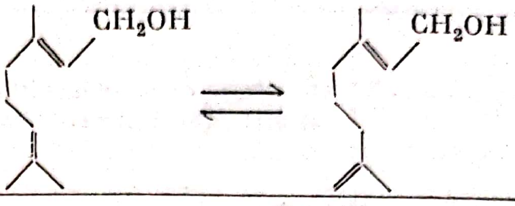
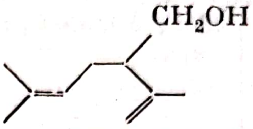
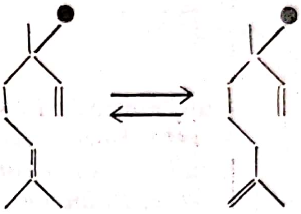
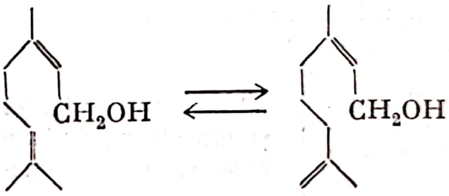
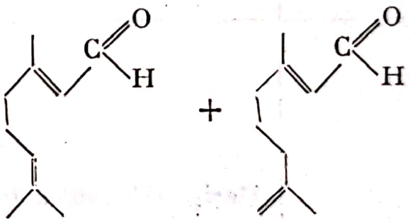
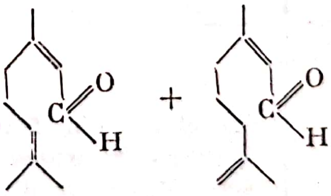
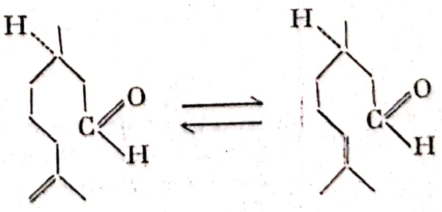
Denumirea substanței	Formula chimică
Geraniol (Alcool geranilic, Lemonol)	 CH$_2$OH CH$_2$OH
Lavandulol	
(+)-Linalool (Coriandrol) şi (−)-Linalool (Licareol)	
Nerol (Al. nerilic)	 CH$_2$OH CH$_2$OH
Aldehide **Citral a (Geranial)**	
Citral b (Neral)	
(+)-Citronelal şi (+)-rodinal	 Citronelal Rodinal

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 229 °C d_{15} 0,880–0,883 n_D^{17} 1,4766–1,4786	ulei eteric din frunzele unor *Pinaceae, Gramineae, Lauraceae, Rutaceae* etc.	O. Jacobsen (1871); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)
p.f. 94 °C $[\alpha]_D^{22}$ $-8,66°$	ulei eteric de *Lavandula officinalis*	H. Schinz și C. F. Seidel (1942)
(+)-p.f. 194–198°C $[\alpha]_D$ $+19,2°$ (−)-p.f. 190–195 °C $[\alpha]_D$ $-19,4$ ... $-20,7°$	ulei eteric de *Lauraceae, Rutaceae, Labiatae* și multe alte familii	A. Kawalier (1851); H. Morin (1881); F. W. Semmler (1891); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)
p.f. 226–227 °C d_{15} 0,8813	ulei eteric de *Citrus bigaradia* și din frunzele și florile unor alte *Rutaceae, Gramineae, Labiatae, Compositae* etc.	A. Hesse și O. Zeitschel (1902); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)
p.f.$_{20}$ 118–119 °C d_{20} 0,8898 n_D^{20} 1,4891 p.f.$_{12}$ 102–104 °C d_{12} 0,8880 n_D^{20} 1,49001	ulei eteric de *Backhousia citriodora* și de numeroase alte *Myrtaceae, Rutaceae, Gramineae, Labiatae*, și altele	J. Bertram (1838); F. D. Dodge (1891); F. W. Semmler (1891); E. Guenther (1949); R. Naves (1952)
p.f. 207–208 °C $d_{17,5}$ 0,8554 n_D^{20} 1,4461 $[\alpha]_D$ $+12°30'$	ulei eteric de *Rutaceae, Gramineae, Myrtaceae, Pinaceae, Lauraceae, Labiatae*	T. D. Dodge (1890); F. W. Semmler (1891); K. Freudenberg (1932); E. Guenther (1949)

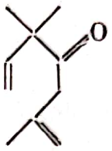
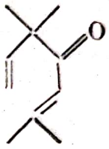
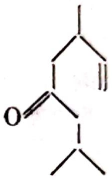
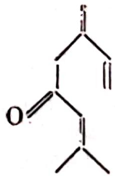
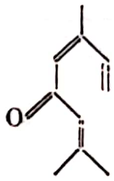
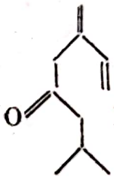
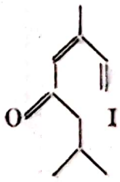
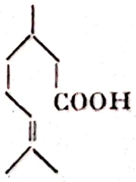
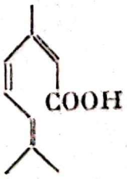
Denumirea substanței	Formula chimică
(−)-Citronelal și (−)-rodinal	,, ,,
Cetone Artemisia-cetonă și izoartemisia-cetonă	 sau 
2,6-Dimetil-7-octen-4-onă	
Mircenonă	
Ocimenonă	
Tagetonă I și II	 I  II
Acizi Acid (+)-citronelic	
Acid dehidro-geranic	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 205−208 °C d_{15} 0,8567 $[\alpha]_D$ −3°	ulei eteric din frunze de *Eucalyptus citriodora, Backhousia citriodora*	Schimmel (1903); A. R. Penfold și colab. (1951)
p.f. 182−183°C d_4^{14} 0,8906 n_D^{18} 1,4695 $[\alpha]_D$ −2,040	ulei eteric de *Artemisia annua*	Y. Asahina și S. Takagi (1920); B. Rutovski și J. Vinogradova (1927)
	ulei eteric de *Tagetes glandulifera*	T. G. H. Jones și F. B. Smith (1925)
p.f.$_{2,1}$ 63−64 °C	ulei eteric de *Lippia asperifolia*	Y. R. Naves (1948)
p.f.$_{2,1}$ 63−64 °C	ulei eteric de *Lippia asperifolia*	Y. R. Naves (1948)
p.f. 205−210 °C	ulei eteric de *Tagetes glandulifera* (amestec I + II)	T. G. H. Jones și F. B. Smith (1925); Y. R. Naves (1948)
p.f. 257 °C $[\alpha]_D$ +21°	ulei eteric de *Barosma pulchellum, Xanthoxylum piperitum, Citrus aurantium* și alte uleiuri eterice	Schimmel (1909); S. Ushida (1928); R. N. Penfold și colab. (1934, 1935)
p.t. 185−186 °C	ulei eteric de *Callitropis araucarioides, Callitris glauca*	A. R. Penfold și colab. (1925, 1931); R. S. Cahn și colab. (1931); J. W. G. Neuhans și F. H. Reuter (1949)

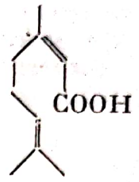
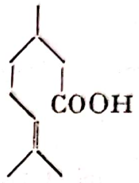
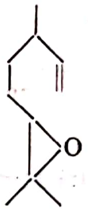
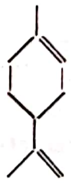
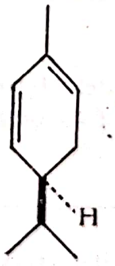
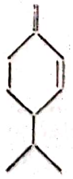
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid geranic	
Acid (—)-rodinic (Acid (—)citronelic)	
Epoxizi Linalool-epoxid	
Monoterpeni monociclici Dipenten (± limonen)	
(+)-α-Felandren	
(—)-α-Felandren	— „ —
(+)-β-Felandren	
(—) -β-Felandren	— „ —

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{14}$ 150–152 °C	ulei eteric de *Citrus limonum*, *Cymbopogon citratus* şi alte uleiuri eterice	Y. R. Naves şi colab. (1929/1931); A. R. Penfold şi colab. (1935); S. B. Rao şi colab. (1946); C. Ralph (1948)
p.f.$_{0,6}$ 117,9 °C $[\alpha]_D^{21}$ −6,60°	ulei eteric de *Chamaecyparis taiwnensis*, *Callitris* sp.; *Thujopsis dolabrata*	V. M. Trikojus şi D. E. White (1934/35); T. Nozoe şi colab. (1936, 1950, 1952)
p.f.$_{25}$ 95 °C $[\alpha]_D$ −5,85°	ulei eteric de *Bursera delpechiana*, de lvănţică şi grape-fruit	N. Prilesaiev (1909); Y. R. Naves (1945); J. G. Kirchner şi J. M. Miller (1953)
p.f. 175–176 °C d_{20} 0,844 n_D^{20} 1,47194	numeroase uleiuri eterice de *Pinaceae*, *Gramineae*, *Lauraceae*, *Rutaceae*, *Labiatae* etc.	O. Wallach (1885); W. Karrer (1958)
p.f. 175–176 °C d_{15} 0,847 $[\alpha]_D$ +97°24′ p.f.$_{22}$ 67–68 °C d_{15} 0,8449 n_D^{25} 1,4725 $[\alpha]_D$ −118°38′	ulei eteric de *Myrtaceae*, *Pinaceae*, *Umbelliferae*, *Burseraceae* şi plante de alte familii	O. Wallach (1888); E. Guenther (1949);
p.f.$_{11}$ 57 °C d_{20} 0,8520 n_D^{20} 1,4788 $[\alpha]_D$ (+) 52°	ulei eteric de *Pinaceae*, *Lauraceae*, *Rutaceae*, *Umbelliferae* şi plante din multe alte familii	L. Pesci (1886); O. Wallach (1904); E. Guenther (1949)

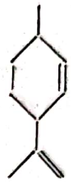
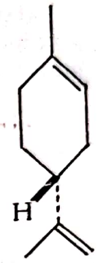
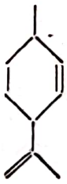
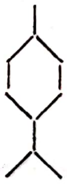
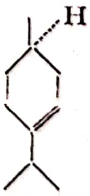
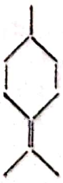
Denumirea substanței	Formula chimică
Izolimonen	
(+)-Limonen	
(−)-Limonen	— ,, —
Menta- $\Delta^{2,8}$-dienă	
Mentan	
$\Delta^{3(4)}$-Mentenă	
$\Delta^{4(8)}$-Mentenă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 172–173°C	ulei eteric de *Chenopodium ambrosioides*	L. Tşugaev (1905); T. A. Henry şi H. Paget (1921, 1925)
p.f. 175–176°C d_{20} 0,8411 n_D^{20} 1,473 $[\alpha]_D^{20}$ +126°8′ d_{20} 0,8422 $[\alpha]_D^{20}$ −122°6′	ulei eteric de *Pinaceae, Rutaceae, Labiatae* şi plante din multe alte familii	E. Schweizer (1841); O. Wallach (1884); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)
tetrabromură p.t. 117 °C	ulei eteric de *Chenopodium anthelminthicum*	E. Guenther (1949)
p.f. 169–170 °C d_{20} 0,7929 n_D^{20} 1,4375	terebentina de pin american,	Goldblatt (1952)
	ulei eteric de *Mentha piperita*	E. Guenther (1949)
	Ulei eteric de *Mentha arvensis* var. *piperascens*	E. Guenther (1949)

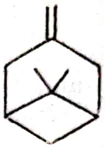
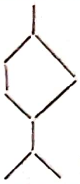
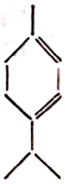
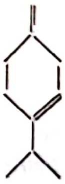
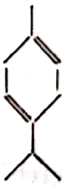
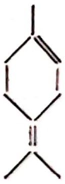
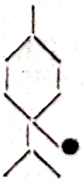
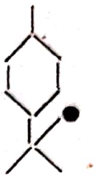
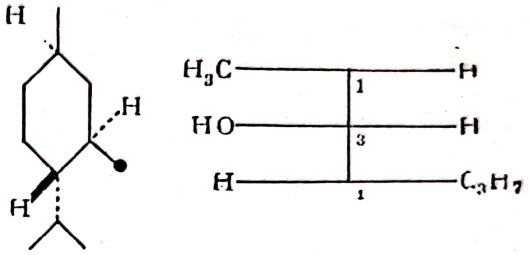
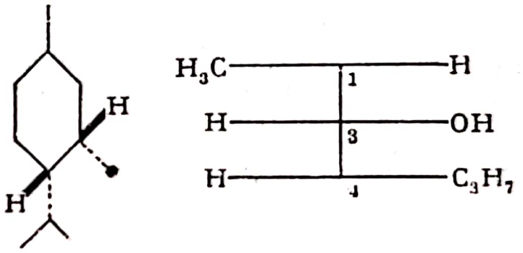
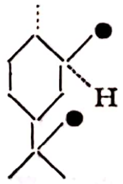
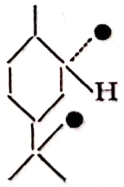
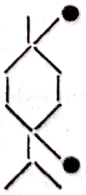
Denumirea substanței	Formula chimică
Ortoden	 (probabil)
Osman (1,2-Dimetil-3-izopropil-ciclopentan)	
α-Terpinen	
β-Terpinen	
γ-Terpinen (Critmen, Moslen)	
Terpinolen	
Salvin (Dihidrotanacetin)	$C_{10}H_{11}$
Monoterpenoide oxigenate monociclice *Alcooli saturați* p-Mentan-4-ol	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{757}$ 168–170 d_4^{30} 0,8430 n_D^{30} 1,4670 $[\alpha]_D^{20}$ + 32,6	ulei eteric de *Orthodon lanceolatus* și de *Cinnamomum camphora*	Y. Fujita (1933, 1947)
p.f. 158–159° C	ulei eteric din flori de *Osmanthus fragrans*	Y. N. Naves (1948); T. Ishiguro și colab. (1957)
p.f. 175 °C d_{19} 0,8353 n_D^{19}1,4749	ulei eteric de *Elettaria cardamomum* și de *Pinaceae, Chenopodiaceae, Lauraceae, Myrtaceae* etc.	Weber (1887); G. Klein (1932); F. Richter și W. Wolff (1930); W. Müller și colab. (1909); Y. Murayama (1922)
p.f. 176 °C	ulei eteric de *Pittosporum tenuifolium* și *Dacrydium biforme*	A. J. Calder și C. L. Carter (1949); R. E. Corbett și L.C.K. Wong (1956)
p.f. 183 °C d_{15} 0,853 n_D^{14} 1,4765	ca la α-Terpinen	E. G. Gildmeister și W. Müller (1909); Y. Murayana (1922); W. Karrer (1958)
p.f. 185–187°C d_{20} 0,854 n_D^{20} 1,484	ulei eteric din cîteva *Graminaee, Rutaceae, Burseraceae* și *Umbelliferae*	A. M. Clover (1908); B. Rutovski și J. Vinogradova (1928); W. Krestinski și colab. (1929); V. S. Konovalov (1939); V. Herout și colab. (1955); G. Kritchevski și A. B. Anderson (1955); H. Baganz și P. Teichert (1959)
p.f. 143 °C n_D^{18} 1,462 $[\alpha]_D^{18}$ –0,50°	*Salvia jurisicii*	R. Salgues (1956)
p.f$_{13}$ 88–89 °C	ulei de terebentină, rădăcini de *Pinus silvestris*	W. Krestinski și F. Ssolodki (1934)

Denumirea substanţei	Formula chimică
p-Mentan-8-ol (Dihidro-α-terpineol)	 (trans)
(−)-Mentol	 H H H H_3C H 1 HO H 3 H C_3H_7 1
(+)-Neomentol	 H H H_3C H 1 H OH 3 H C_3H_7 4
cis-Terpin	
trans-Terpin	
1,4-Terpin (p-Mentan-1, 4-diol, Terpinen-terpin)	

(continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 35 °C	ulei de terebentină de *Pinus* sp.	O. Zeitschel şi H. Schmidt (1927)
p.t. 43—44 °C p.f. 216 °C d_{15} 0,890 $[\alpha]_D^{20}$ —49,35°	ulei eteric de *Mentha piperita* şi alte specii de *Mentha* şi de unele *Gramineae, Myrtaceae, Compositae* etc.	M. J. Dumas (1833); A. Oppemheim (1861); G. Klein (1932); E. Guenther (1949)
p.t. 17 °C p.f. 212 °C d_{15} 0,903 $[\alpha]_D^{24}$ +17,7 ° n_D^{20} 1,46030	ulei de mentă japonez şi american	R. H. Pickard şi W. O. Littlebury (1912); H. Schmidt (1951)
p.t. 104—105°C	ulei eteric din cîteva *Pinaceae, Zingiberaceae, Lauraceae* şi *Labiatae*	J. L. Simonsen (1923); W. Qvist (1928); J. W. Humphery (1933); E. Guenther (1949)
p.t. 156—158°C	ulei eteric de *Cupressus torulosa*, fructele de *Schinus molle*	J. L. Simonsen (1923); A. Cremonini (1928)
p.t. 136,5—137,5 °C (foiţe) p.t. 116—117°C (prisme)	ulei eteric de *Cupressus torulosa*	J. L. Simonsen (1923)

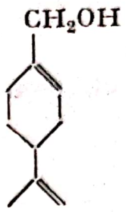
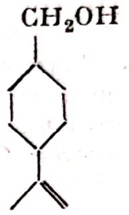
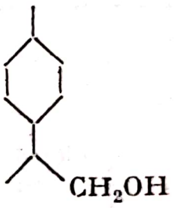
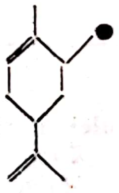
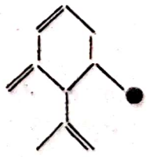
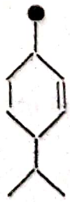
Denumirea substanței	Formula chimică
Alcooli nesaturați Alcool perilic (dihidrocuminic)	
Alcool perililic	
Artemisol	
Carveol	
Carquejol	
(+)-Criptol	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 226–227°C d_{15} 0,9510 n_D^{20} 1,49629 $[\alpha]_D$ −13°18′	ulei eteric din cîteva *Rutaceae, Gramineae, Pinaceae, Labiatae*	Schimmel (1904, 1920); F. W. Semmler şi B. Zaar (1911); P. Rovesti (1928); B. S. Rao şi colab. (1926, 1936); Y. R. Naves (1945); H. Schmidt (1950)
p.f.$_3$ 73–74 °C d_4^{20} 0,9516 n_D^{20} 1,49782 $[\alpha]_D$ −243°	ulei eteric de *Andropogon schoenanthus*	E. Guenther (1949)
p.f.$_{15}$ 115°	ulei eteric de *Artemisia tridentata*	C. R. Kinney şi colab. (1941)
(+)-trans: p.f.$_{10}$ 102 °C d_4^{25} 0,9484 n_D^{25} 1,4942 $[\alpha]_D^{20}$ + 213,1°	ulei eteric de *Carum carvi*	E. Guenther (1949)
p. t. 37–38°C	ulei eteric de *Baccharis genistelloides*	Y. R. Naves (1959)
p.f.$_{10}$ 95–100°C	ulei eteric de *Phellandrium aquaticum*	E. Guenther (1949)

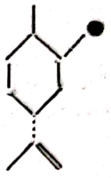
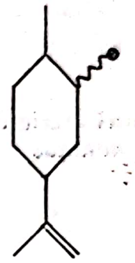
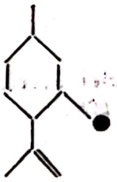
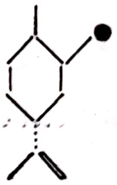
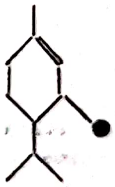
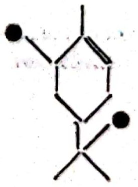
Denumirea substanței	Formula chimică
Dihidro-carveol	
Izodihidro-carveol	
Izopulegol	
Neodihidro-carveol	
(−)-Piperitol	
+)-Piperitol	— ,, —
Sobrerol	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 224–225°C d 0,927 n_D^{20} 1,48168 $[\alpha]_D$ +34°	ulei eteric de *Carum carvi* și de *Mentha* sp.	L. Tșugaiev (1902); L. Bonaccorsi (1936); H. Schmidt (1950); D. La Face (1954)
p.t. 38–39 °C $[\alpha]_D$ −28° (etanol)	ulei de chimen	H. Schmidt (1950)
p.f.$_{13}$ 91 °C d^{18} 0,9154 n_D 1,47292 $[\alpha]_D$ −2°40′	ulei eteric din cîteva *Gramineae, Labiatae, Geraniaceae* și *Myrtaceae*	L. S. Glichitch și Ch. Muller (1928); Y. R. Naves (1931); A. R. Penfold și colab. (1953)
p.f. 214–215°C $[\alpha]_D$ −32,5 . . . − 33,2°	ulei de chimen	H. Schmidt.(1950)
p.f.$_{10}$ 95–96°C d_{20} 0,9230 n_D^{22} 1,4760 $[\alpha]_D$ −34,1°	ulei eteric de *Eucalyptus* sp.	J. Read și H. G. Smith (1921); A. R. Penfold (1928;) J. L. Simonsen și L. N. Owen (1947)
p.f.$_{16}$ 101–104 °C $[\alpha]_D^{16}$ + 40,22°	flori de *Andropogon* din India	J. L. Simonsen (1924)
p.t. 148–149 °C $[\alpha]_D$ ±150°	ulei eteric de *Pinus maritima* și *Abies pectinata*	G. Dupont (1923); H. Wienhaus și K. Mucke (1942)

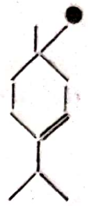
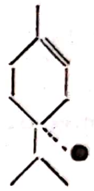
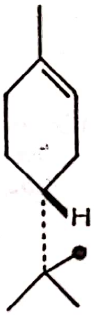
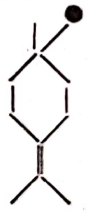
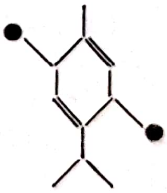
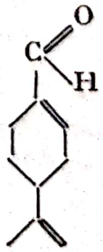
Denumirea substanţei	Formula chimică
Terpinenol-(1)	
(+)-Terpinenol-(4) (Origanol)	
(+)-α-Terpineol (−)-α-Terpineol (±)-α-Terpineol	
γ-Terpineol	
Timo-hidrochinonă	
Aldehide (−)-Aldehidă perilică	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 208–210 °C d_{18} 0,9265 n_D^{18}1,4781	ulei de camfor (*Cinnamomum camphora*)	J. L. Simonsen şi L. N. Owen (1947)
p.f. 209–212°C d_{19} 0,9265 n_D^{19} 1,4785 $[\alpha]_D$ +25 °4′	ulei eteric din cîteva *Pinaceae, Myrtaceae, Labiatae* etc.	O. Wallach (1906/07); Schimmel (1910, 1913, 1922); A. R. Penfold (1927, 1950); J. B. Davenport şi colab. (1950); Y. R. Naves şi P. Ardizio (1950); K. E. Murray (1952); A. C. Shaw (1954); M. D. Fahey şi E. F. Kurth (1955); G. Ohloff şi G. Uhde (1965).
p.t. 38–40 °C p.f. 219–221°C d_{15} 0,938 n_D^{18} 1,48322 $[\alpha]_D$ +95°9′ p.t. 37–38 °C p.f. 218–219°C $[\alpha]_D$ −27°20′ p.t. 35 °C p.f. 218–219°C d_{30} 0,9282 n_D^{20} 1,48312	ulei eteric din unele *Pinaceae, Myrtaceae, Labiatae*	W. A. Tilden (1878); O. Wallach (1885, 1893, 1906); E. Guenther (1949)
p.t. 69–70 °C	ulei eteric de *Cupressus torulosa* şi *Cinnamomum zeylanicum*	J. L. Simonsen (1923); V. P. Shintre şi B. S. Rao (1933)
prisme, p.t. 143°C	ulei eteric de *Carum roxburghianum*	„
p.f. 235–237°C d_{15} 0,9685 n_D^{18} 1,50693 $[\alpha]_D$ −150,7 °	ulei eteric de *Perilla nankinensis* (ulei de perila) şi de cîteva *Umbelliferae* şi *Hernandiaceae*	Schimmel (1910); E. Guenther (1949)

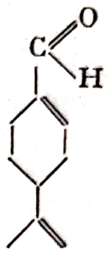
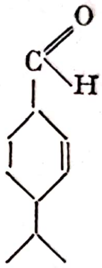
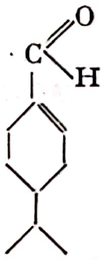
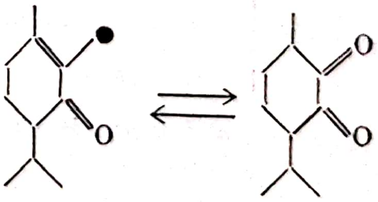
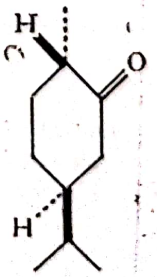
Denumirea substanţei	Formula chimică
(+)-Aldehidă perilică	
Criptal	
(−)-Felandral	
(+)-Felandral	— „ —
Cetone şi hidroxi-cetone Bucocamfor (Dios-fenol, Buchucamfor)	
(−)-Carvomentonă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{743}$ 234–236 °C $[\alpha]_D$ + 136...+139°	ulei eteric de *Perilla citriodora*, *Siler trilobum*, *Sium latifolium*	F. W. Semmler și B. Zaar (1911); B. Rutowske și K. Guseva (1928); G. W. Pigulevschi și A. P. Sivertev (1933); Y. Huzita (1942)
p.f. 221 °C d_{20} 0,9431 n_D^{20} 1,4830 $[\alpha]_D$ −76,02°	ulei eteric din frunzele de *Eucalyptus cneorifolia* și alte specii	Schimmel (1904); A. R. Penfold (1922); A. J. Haagen-Smit și colab. (1944, 1951); W. F. Mc Caughey și T. F. Buchrer (1953); P. A. Stadler (1960)
p.f.$_5$ 89 °C d_{15} 0,9445 n_D^{20} 1,4911 $[\alpha]_D$−36° 30′	ulei eteric de *Eucalyptus* sp., *Oenanthe phellandrium* și numeroase alte uleiuri eterice	E. Guenther (1949)
$[\alpha]_D$ + 123°	ulei eteric de *Phellandrium aquaticum*	E. Guenther (1949)
p.t. 83°C p.f. 233 °C	ulei eteric din frunzele de *Barosma serratifolium* și alte specii	F. A. Flückiger (1880); St. v. d. Riet (1934); J. L. Simonsen și L. N. Owen (1947)
p.f. 220 °C d_4^{20} 0,904 n_D^{20} 1,4453 $[\alpha]_D^{19}$−27,95°(metanol)	ulei eteric de *Blumea malcolmii* și *eriantha*	J. L. Simonsen și M. G. Rau (1922); Schimmel (1938)

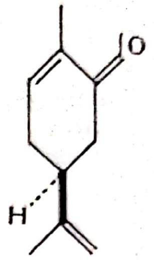
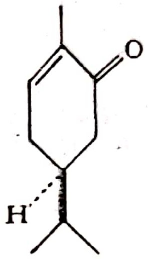
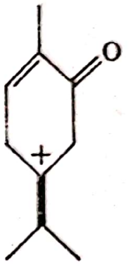
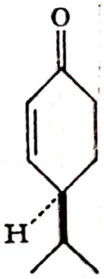
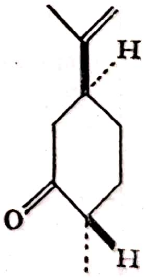
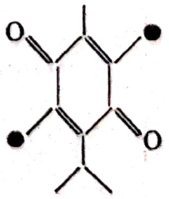
Denumirea substanței	Formula chimică
(+), (−)-Carvonă	
Carvotanacetonă	 sau 
(−)-Criptonă	
Criptonă	
Dihidro-carvonă	
Dihidro-timochinonă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 230,8 °C d_{15} 0,9645 n_D^{20} 1,49952 $[\alpha]_D$ ±59 °	ulei eteric de *Carum carvi*, *Mentha* sp. și de cîteva *Umbelliferae*, *Lauraceae*, *Gramineae*, etc.	Berzelius (1843); G. V. Pigulevschi și V. S. Nikitina (1923); D. J. Cosgrove și colab. (1950); W. H. Huang (1953)
p.f. 228–229° C d_{19} 0,9345 n_D^{19} 1,4822 $[\alpha]_D^{30}$ +59,55°	ulei eteric de *Blumea malcolmii* și *eriantha*, *Pulicaria mauritanica*	J. L. Simonsen și M. G. Rau (1922); Schimmel (1938); M. L. Crabalona (1949)
$p.f._9$ 90°C $[\alpha]_D$ – 119,3 ° (etanol)	ulei eteric de *Pinus pumilio*, *Cupressus sempervirens*, *Juniperus sabina*, *Eucalyptus* sp., *Xanthoxylum rhetsa*, levănțică	H. Wienhaus și H. Nahme (1930); R. S. Cahn și colab. (1931); A. R. Penfold și F. R. Morrison (1934); P. A. Berry și colab. (1937); Y. R. Naves și P. Ardizio (1950); P. A. Stadler (1960)
$p.f._4$ 44–59 °C $[\alpha]_D$ + 64,57 ° (etanol)	semințele de *Phellandrum aquaticum*	P. A. Berry și colab. (1937)
p.f. 221–222 °C d_{20} 0,9253 n_D^{19} 1,47174 $[\alpha]_D$ – 17 °	ulei eteric de *Carum carvi* și *Anethum sowa*	Schimmel (1905); K. K. Chakravarty și S. C. Bhattacharyya (1954)
	ulei eteric de *Monardo fistulosa*	E. Guenther (1949)

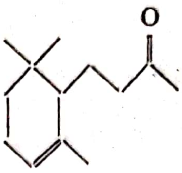
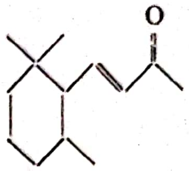
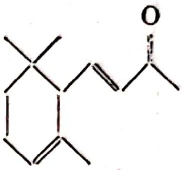
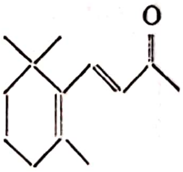
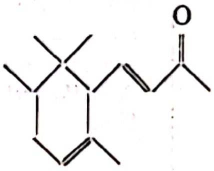
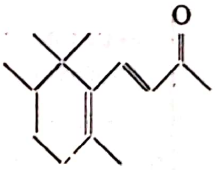
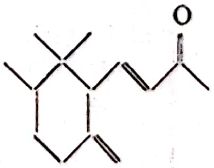
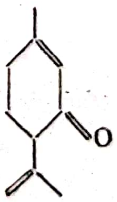
Denumirea substanței	Formula chimică
Dihidro-α-iononă (cis) (Pseudoterpenoidă)	 sau 
α-Iononă (Pseudoterpenoidă)	
β-Iononă (Pseudoterpenoidă)	
α-Ironă (Pseudoterpenoidă)	
β-Ironă (Pseudoterpenoidă)	
γ-Ironă (Pseudoterpenoidă)	
Izopiperitenonă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	ulei eteric de *Saussurea lappa*	Y. R. Naves (1949)
p.f.$_{12}$ 127 °C d_{15} 0,9338 n_D^{17}1,500 $[\alpha]_D^{20}$ + 378,7	ulei eteric de *Boronia megastigma*, *Saussurea lappa*, *Lawsonia inermis*	Y. R. Naves şi colab. (1947, 1949); K. K. Baslas (1956)
p.f.$_{12}$ 134 °C d_{15} 0,9488 n_D^{17} 1,5001	ca la α-iononă; *Trentepholia iolithus* (algă)	ca la α-iononă; J. Tischer (1936)
p.f.$_{10}$ 136—137°C $[\alpha]_D$ +60° (etanol)	ulei eteric de *Iris florentina* şi *germanica*	L. Ruzicka şi colab. (1940, 1948); Y. R. Naves (1948, 1954)
p.f.$_{0,5}$ 89°C d_{19} 0,9345 n_D^{19} 1,5001 $[\alpha]_D$ +60°	ulei eteric de *Iris germanica*, *florentina* şi *pallida* şi *Rubus idaeus*	L. Ruzicka şi colab. (1940); Y. R. Naves şi P. Ardizio (1954)
p.f.$_{0,06}$ 85—88°C $[\alpha]_D$ + 8°	ulei eteric de *Iris florentina* şi *germanica*	L. Ruzicka şi colab. (1940, 1948); Y. R. Naves (1948, 1954)
p.f.$_2$ 97°C	ulei eteric de *Mentha pulegium*	Y. R. Naves (1942)

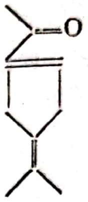
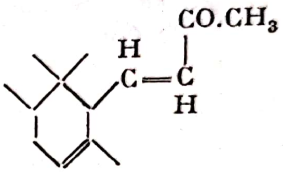
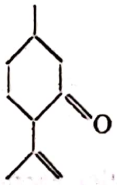
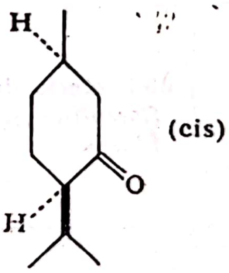
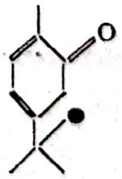
Denumirea substanței	Formula chimică
3-Izopropiliden-1-acetil-ciclopenta-5-enă	
Neo-α-ironă (Pseudoterpenoidă)	
Izopulegonă	
(+)-Izomentonă	
(−)-Izomentonă	— ,, —
Lipionă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în *	Autori
	ulei eteric de *Eucalyptus globulus*	H. Schmidt (1947)
p.f.$_{2,3}$ 107—108 °C $[\alpha]_D$ — 8,24 °	ulei eteric de *Iris* sp.	Y. R. Naves (1948)
p.f.$_5$ 78°C d_{14} 0,9097 n_D^{14} 1,46332 $[\alpha]_D$ + 34,03°	ulei eteric de *Mentha pulegium* şi de alte *Labiatae*	W. E. Hugh şi colab. (1927); Y. Fujita (1952); J. Sfiras (1952, 1954)
p.f. 212 °C d_{15} 0,9000 n_D^{20} 1,4530 $[\alpha]_D$ + 85,1 °	ulei eteric de *Hedeoma pulegioides*, *Mentha* sp. şi alte uleiuri eterice	M. Barrovcliff (1907); Y. R. Naves (1943, 1948, 1951); G. L. Variati (1954)
p.f.$_7$ 79—80°C $[\alpha]_D^{20}$ — 94,3 °	ulei eteric de *Pelargonium capitatum* şi *tomentosum*	G. Goethals (1942); Y. R. Naves (1951)
p.f.$_4$ 80—85 °C	ulei eteric de *Lippia turbinata*	G. A. Fester şi colab. (1955); R. H. Reitsema (1956)

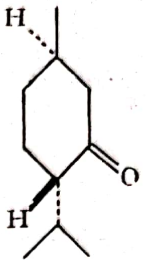
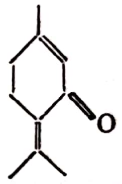
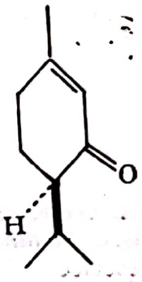
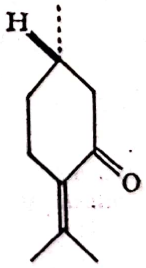
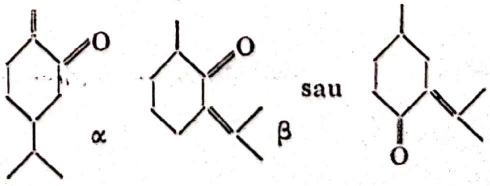
Denumirea substanței	Formula chimică
(–)-Mentonă	 (trans)
(+)-Mentonă	— „ —
Piperitenonă	
(+)-Piperitonă	
(–)-Piperitonă	— „ —
(+)-Pulegonă	
α- şi β-Santolinenonă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 210 °C d_{15} 0,8937 n_D^{20} 1,44952 $[\alpha]_D$ −28 °	ulei de mentă și de alte *Labiatae* și de cîteva *Geraniaceae, Rutaceae, Piperaceae* etc.	G. Andres și A. Andrev (1892); L. Téry (1902); M. Barrovcliff (1907); H. W. Werner (1931); G. A. Fester și colab. (1948); J. Sfiras (1954); K. B. Dutt (1955)
p.f. 204–206°C $[\alpha]_D^{20}$ + 28 °	ulei eteric de *Barosma pulchellum, Nepeta japonica*	Schimmel (1909); Y. Murayama și T. Itagaki (1922)
p.f.$_{1,8}$ 92 °C	ulei eteric de *Mentha pulegium*	Y. R. Naves (1942/43)
p.f.$_{20}$ 116–118,5 °C d_{20} 0,9344 $[\alpha]_D$ + 49,13 °	ulei eteric de *Eucalyptus* sp. și de cîteva *Gramineae, Labiatae* și *Lauraceae*	O. D. Roberts (1915); J. L. Simonsen (1921); E. Guenther (1949)
p.f.$_{15}$ 109,8 –110,5 °C d_{20} 0,9324 $[\alpha]_D^{20}$ – 51,53 °		
p.f. 224 °C d_{21} 0,9350 n_D^{18} 1,4871 $[\alpha]_D^{20}$ + 27,88 °	ulei eteric de *Pulegium micranthum*. *Mentha pulegium* și de cîteva alte *Labiatae*	E. Guenther (1949); Y. Fujita (1952)
	ulei eteric de *Santolina chamaecyparissus*	L. Francesconi și colab. (1912, 1914, 1917)

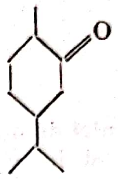
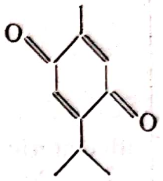
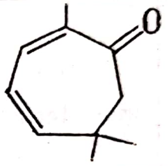
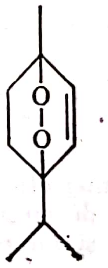
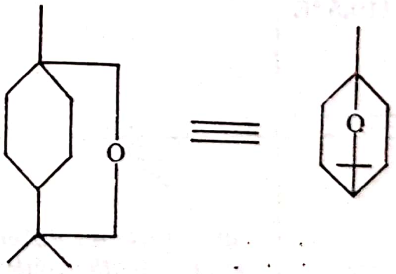
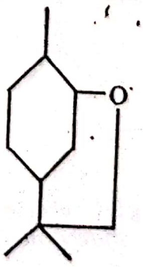
Denumirea substanței	Formula chimică
(—)-Tetrahidrocarvonă	
Timo-chinonă	
Cetone cu ciclu din 7C Eucarvonă	
Oxizi Ascaridol	
1,8-Cineol (Eucaliptol)	
2,8-Cineol (Dihidro-pinol)	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{705}$ 219 °C $[\alpha]_D^{30}$ − 9,33 °	ulei eteric de *Blumea malcolmii*	E. Guenther (1949)
p.t. 45,5−48 °C	ulei eteric de *Libocedrus decurrens* şi *Callitris quadrivalvis*	E. Grimal (1904); E. Zavarin şi A. B. Anderson (1955)
p.f. 210−215 °C	ulei eteric de *Asarum sieboldi* var. *seoulensis*	T. Kaku şi colab. (1931/32)
p.f.$_5$ 83 °C d_{15} 1,0079 n_D^{20} 1,47431 $[\alpha]_D$ − 4°14′	ulei eteric din frunze şi fructe de *Chenopodium ambrosioides* şi alte specii şi din frunze de *Peumus boldus*	Schimmel (1908); E. K. Nelson (1911); F. W. Freise (1933); J. Iwasa şi M. Yasuda (1955)
p.t. 1 °C p.f. 176−177°C d_{15} 0,928−0,930 n_D^{20} 1,454−1,461	ulei eteric de *Myrtaceae, Lauraceae, Zingiberaceae, Labiatae, Pinaceae* şi alte (flori, frunze, fructe, scoarţă şi rădăcini)	C. Volckel (1853); O. Wallach (1884, 1896); E. Guenther (1949)
p.f. 186−188 °C $[\alpha]_D$ + 104 °	ulei de chimen	H. Schmidt (1950)

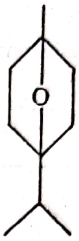
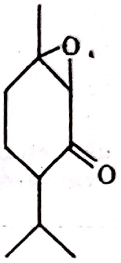
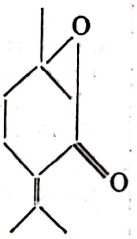
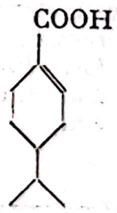
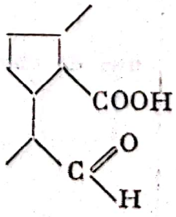
Denumirea substanței	Formula chimică
1,4-Cineol	
(—)-Piperitonepoxid-(1,2)	
Pulegon-epoxid-(1,2) (Lipionă, Rotundifolonă, Piperitenon-epoxid)	
Acizi Acid felandrinic	
Acid neptalic (Pseudoterpenoidă)	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 172–174 °C d_{20} 0,9010 n_D^{20} 1,4479	ulei eteric de *Piper cubeba*, *Boldea fragrans*, *Xanthoxylum rhetsa*, *Ormenis multicaulis*	B. S. Rao şi colab. (1928); M. Bachstez şi G. Cavallini (1937); Y. R. Naves şi P. Ardizio (1950); R. Dolou şi colab. (1952)
p.t. 14,5–15,5 °C $[\alpha]_D^{22}$ – 177 ° (etanol)	ulei eteric de *Mentha sylvestris*	R. H. Reitsema şi V. J. Varnis (1956)
p.t. 25,5–26 °C $[\alpha]_D$ + 150,6 °	ulei eteric de *Mentha rotundifolia* şi de *Lippia citriodora*	R. H. Reitsema (1956); S. Shimizu (1957)
p.t. 144–145°C	ulei eteric de *Bursera microphylla*	C. E. Bradley şi A. J. Haagen-Smit (1951)
	ulei eteric de *Nepeta cataria*	S. M. Mc Elvain şi colab. 1941)

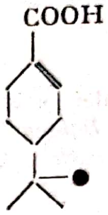
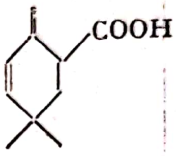
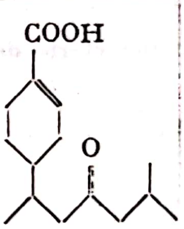
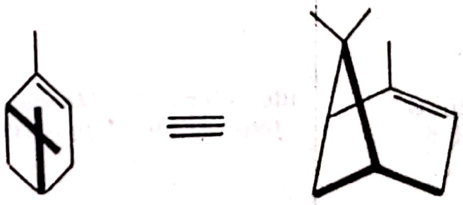
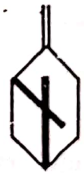
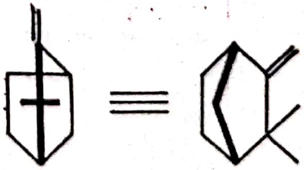
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid oleuropeic	
Acid shonanic (Pseudoterpenoidă)	
Acid todomatsic (Pseudoterpenoidă)	
Monoterpeni biciclici din grupa pinanului (+)-α-Pinen (Australen) (−)-α-Pinen (Terebenten)	
(−)-β-Pinen (Nopinen, Pseudopinen) (+)-β-Pinen	
(±)-β-Pinen	
din grupa camfanului (+)-Camfen (−)-Camfen	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 155–158°C $[\alpha]_D$ − 100°	frunzele, rădăcinile şi fructele necoapte de *Olea europaea*	B. Shasha şi Y. Leibowitz (1959, 1961); R. Mechoulam şi colab. (1962)
p.t. 40–41 °C p.f.$_{754}$ 264 °C $[\alpha]_D^{18}$ − 0,75° (etanol)	ulei eteric de *Librocedrus formosana*	N. Ichikawa (1937); R. Adams şi M. Gianturco (1957)
p.t. 58,5 °C $[\alpha]_D^{32}$ + 85,8°	ulei de terebentină din *Abies sachalinensis*	R. Tutihasi şi T. Hanazawa (1943); T. Momose (1950)
p.f. 155–156°C d_{20} 0,8598 n_D^{20} 1,4648 $[\alpha]_D$ + 53° $[\alpha]_D$ − 51,28°	ulei de terebentină de dif. specii de *Pinus* şi alte *Pinaceae*; uleiuri eterice din frunze, flori, fructe, lemn, scoarţă şi rădăcini de *Myrtaceae, Rutaceae, Lauraceae, Umbelliferae* etc.	O. Wallach (1885); G. Kompa şi colab. (1939); W. Karrer (1958)
p.f. 162–164°C d_{22} 0,8675 n_D^{22} 1,4749 $[\alpha]_D$ − 22,44° $[\alpha]_D$ + 22,44°	însoţeşte α-pinenul (v. mai sus)	J. L. Simonsen (1924); B. N. Rutovski şi J. V. Vinogradova (1930); N. P. Kiryolov (1948); Y. R. Naves (1952)
p.f. 163–164 °C d^{22} 0,8675 n_D^{22} 1,4749 $[\alpha]_D$ − 22°	ulei eteric de *Pistacia mutica*	E. Guenther (1949)
p.t. 51–52 °C d_{54} 0,8422 n_D^{54} 1,4551 $[\alpha]_D$ + 103,9° $[\alpha]_D$ − 84,9°	ulei eteric de *Pinaceae, Rutaceae, Zingiberaceae, Gramineae* şi alte familii de plante	M. Berthelot (1859); Golubov (1888); W. Karrer (1958)

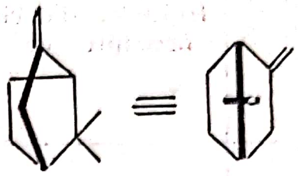
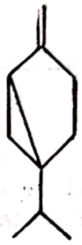
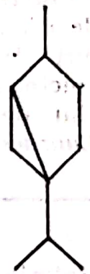
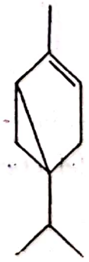
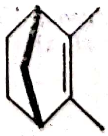
Denumirea substanței	Formula chimică
(±)-Camfen	—,,—
din grupa fenchanului α-Fenchenă	
din grupa tujanului (+)-Sabinen (—)-Sabinen	
(±)-Sabinen	
(+)-Tujan (Salven)	
(+)-α-Tujen (Origanen)	
din grupa izocamfanului Santenă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	ulei eteric de *Rosmarinus officinalis*	E. Guenther (1949)
p.f. 155–158°C d_{19} 0,869 n_D^{19} 1,4724 $[\alpha]_D$ −32°	ulei eteric de *Pinus silvestris, Cinnamomum camphora* şi *Eucalyptus globulus* (existenţa nesigură)	E. Guenther (1949)
p.f. 163–165°C d_{20} 0,842 n_D^{20} 1,465 $[\alpha]_D$ + 89,07° p.f.$_{705}$ 161–165°C d_{30} 0,8407 n_D^{30} 1,465 $[\alpha]_D$ − 46,19°	ulei eteric de *Juniperus sabina* şi *communis* şi alte *Pinaceae*, de cîteva *Piperaceae, Rutaceae, Umbelliferae* şi alte familii de plante	E. Fromm (1900); B. Rutovski şi K. Guseva (1927); W. S. Konovalov (1929); Y. Huzita (1942); Y. R. Naves (1951); U. G. Nayak şi P. C. Guha (1954)
	ulei eteric de *Murraya koenigii*	”
p.f. 142–148°C	ulei eteric de *Salvia officinalis* şi *jurisicii*	H. Seyler (1902); R. Salgues (1956)
p.f. 151–153°C d_{20} 0,8301 n_D^{20} 1,4514 $[\alpha]_D$ + 38,84°	ulei eteric de *Chamaecyparis obtusa, Boswellia serrata, Eucalyptus dives, Melaleuca linariifolia, Thuja occidentalis*	L. Tşugaev (1900–1904); J. L. Simonsen (1923); A. Birch (1938); J. B. Davensport şi colab. (1950); A. C. Shaw (1954)
p.f. 140–142°C d_{16} 0,8698 n_D^{20} 1,4644	ulei eteric de *Picea excelsa, Abies pectinata, sibirica* etc., *Santalum album, Mentha rotundifolia, Furcraea gigantea*	O. Aschan (1907); N. Libisov (1938); A. C. Shaw (1950, 1953); R. Salgues (1956)

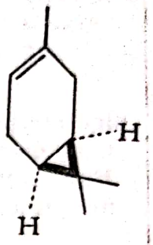
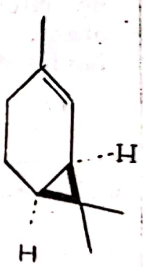
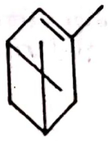
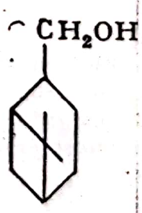
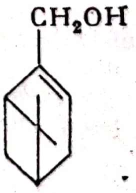
Denumirea substanței	Formula chimică
din grupa caranului (+)-Δ^3-Caren (α-Caren, Izodiprenă)	
(−)-Δ^3-Caren	
(+)-Δ^4-Caren (Pinonenă, Dacridenă)	
din grupa izopinanului Ortoden	
Monoterpenoide oxigenate biciclice din grupa pinanului *Alcooli* (+)-Dihidro-mirtenol (Benihiol)	
(+) şi (−)-Mirtenol (Darwinol, Benihinol)	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{707}$ 169–170,5°C d_{20} 0,8645 n_D^{20} 1,4723 $[\alpha]_D + 17{,}08°$	ulei eteric de *Pinus silvestris, longifolia* și alte specii de *Pinus*, de *Andropogon iwarancusa* și *Illicium verum*	J. L. Simonsen și colab. (1920–1925, 1949); W. Krestinski și S. Malevskaia (1934); A. C. Shaw (1950, 1953)
$[\alpha]_D - 5{,}72°$	ulei eteric de *Kaempferia galanga*	J. L. Simonsen și colab. (1927)
p.f.$_{707}$ 165–167°C d_{30} 0,8552 n_D^{30} 1,474 $[\alpha]_D + 82{,}64°$	ulei eteric de dif. specii de *Pinus*, de *Andropogon iwarancusa, Piper cubeba* și *Eucalyptus rarifolia*	H. G. Smith (1912); J. L. Simonsen și colab. (1921, 1928); A. R. Penfold și colab. (1931, 1934); Y. R. Naves (1942)
p.f. 168–170°C $[\alpha]_D^{29} + 32{,}6°$	ulei eteric de *Orthodoo formosanum* și plantule de *Cinnamomum camphora*	Y. Fujita (1933, 1947)
p.f. 234–237°C $[\alpha]_D^{22} + 23{,}4°$	ulei eteric de *Chamaecyparis formosensis*	K. Kafuku și N. Uchikava (1933); Y. Sebe (1943)
p.f.$_{751}$ 220–221°C d_{15} 0,985 n_D 1,49668 $[\alpha]_D + 49°25'$	ulei eteric de *Myrtus communis, Darwinia grandiflora, Leptospermum lanigerum, Eriostemon coxii, Chamaecyparis formosensis*	O. Wallach (1906); G. Dupont și colab. (1934); K. Kafuku și N. Ichikawa (1934); A. R. Penfold și colab. (1935)

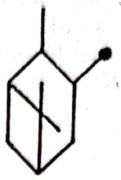
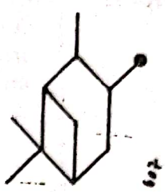
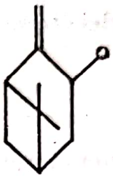
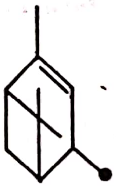
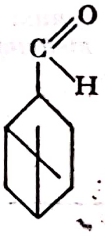
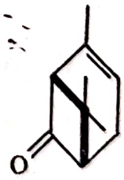
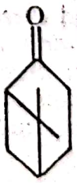
Denumirea substanței	Formula chimică
Pinocamfeol	 sau  p. 602
(–)-Pinocarveol (trans)	
Verbenol	 trans cis
Aldehide (+)-Mirtenal	
Cetone Crisantenonă	
(–)-Nopinonă	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 67–68°C și 56–57°C $[\alpha]_D^{21}$ −55,33°	ulei eteric de *Hyssopus officinalis*	B. Rutovski și J. Vinogradova (1927); H. Schmidt și L. Schulz (1934); H. Schmidt (1940)
p.t. +7°C p.f.$_{750}$ 208–209°C d_{20} 0,981 n_D^{20} 1,49961 $[\alpha]_D$ − 61,67°	ulei eteric de *Eucalyptus globulus* (liber și ca ester acetic)	O. Wallach (1905); H. Schmidt (1929, 1944); A. K. Bose (1955)
p.f.$_{10}$ 92°C $[\alpha]_D$ + 168,5° p.f.$_{10}$ 90°C $[\alpha]_D$ 65,3°	ulei eteric de *Boswellia carteri*	A. Blumann și L. Schulz (1930); W. S. Zacharewicz (1936); L. Schulz și W. Doll (1944)
p.f.$_{15}$ 99–100°C d_{22}^{20} 0,9872 n_D^{20} 1,5030 $[\alpha]_D^{20}$ + 14,75°	ulei eteric de *Hernandia peltata, Eucalyptus globulus, Calytrix tetragona*	F. W. Semmler (1911); H. Schmidt (1942); E. Guenther (1949); T. G. Jones și colab. (1950)
	ulei eteric de *Chrysanthemum sinense*	M. Kotaka și H. Nonaka (1957)
p.f.$_{11}$ 85°C n_D^{13} 1,4772	ulei de levănțică	P. A. Stadler (1960)

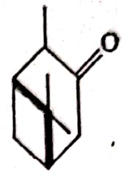
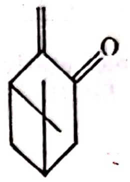
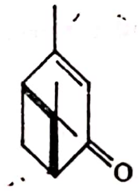
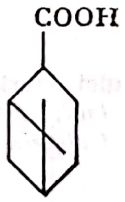
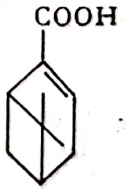
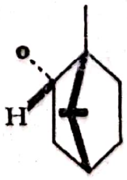
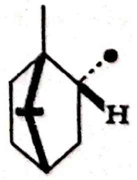
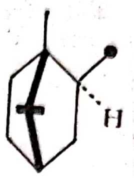
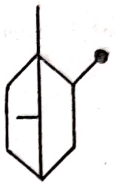
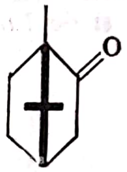
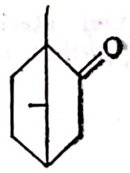
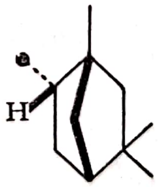
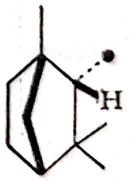
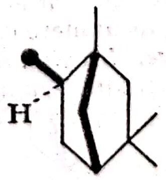
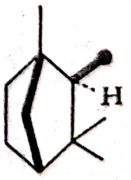
Denumirea substanței	Formula chimică
Pinocamfonă (cis și trans)	
Pinocarvonă (izocarvonă)	
(+)-Verbenonă	
Acizi **Acid dihidromirtenic**	
Acid mirtenic	
din grupa camfanului *Alcooli* **(+), (−) și (±)-Borneol (camfol, camfor de Borneo, linderol)**	 (+)  (−)

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 212–214°C cis $[\alpha]_D$ ± 18° trans $[\alpha]_D$ ±22,5°	ulei eteric de *Hyssopus officinalis* și *ambiguus*	E. Gildemeister și H. Köhler (1909); J. A. Dranițina (1936); M. Delépine și M. Badocke (1948)
p.f. 222–223°C $[\alpha]_D$ – 68,5	ulei eteric de *Eucalyptus globulus* și *Chenopodis ambrosioides*	O. Wallach (1898); H. Schmidt (1924); T. Takemoto și colab. (1954)
p.t. + 6,5°C p.f. 227–228°C d_{20} 0,978 n_D^{18} 1,49928 $[\alpha]_D$ + 249,6°	ulei eteric de *Boswellia carterii* și de *Lippia citriodora*	A. Blumann și L. Schulz (1930); P. C. Guha și P. L. N. Rao (1939)
$p.f._8$ 142–144°C	ulei eteric de *Chamaecyparis formosensis* și *obtusa formosana*	Sh. Katsura (1947)
p.t. 53–54°C $[\alpha]_D$ + 51,13° (etanol)	”	”
p.t. 203–204°C p.f. 212°C d 1,011(+) 1,02 (–) $[\alpha]_D$ ± 37°	ulei eteric de *Dryobalanops aromatica*, de numeroase *Pinaceae*, *Labiatae*, *Zingiberaceae*, *Compositae* și alte familii de plante	Th. J. Pelouse (1840); Ch. Gerhardt (1843); H. Kondo și colab. (1940); E. Guenther (1949); W. Karrer (1958)

Denumirea substanței	Formula chimică
Izoborneol (+) și (−)	
Santenol (Pseudoterpenoidă)	
Cetone (+), (−) și (±)-**Camfor**	
Santenonă (Pseudoterpenoidă)	
din grupa fenchanului *Alcooli* (+),(−) și (±)-Alcool α-fenchilic (Fenchol)	 (+)  (−)
(+), (−) și (±)-Alcool β-fenchilic	 (+)  (−)

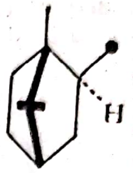
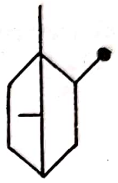
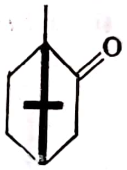
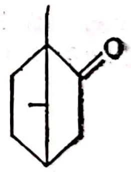
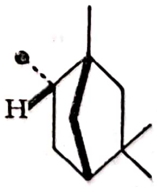
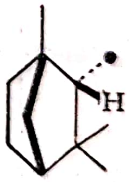
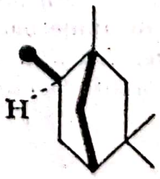
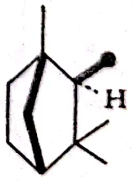
Denumirea substanței	Formula chimică
Izoborneol (+) şi (−)	
Santenol (Pseudoterpenoidă)	
Cetone (+), (−) şi (±)-Camfor	
Santenonă (Pseudoterpenoidă)	
din grupa fenchanului *Alcooli*	
(+),(−) şi (±)-Alcool α-fenchilic (Fenchol)	 (+)  (−)
(+), (−) şi (±)-Alcool β-fenchilic	 (+)  (−)

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 212–214°C $[\alpha]_D^{20}$ ± 34°	ulei eteric de *Juniperus excelsa, Abies sibirica* şi *Chamaecyparis formosensis*	B. Rutovschi şi J. Vinogradova (1927); P. A. Jakimov şi colab. (1936); S. Katsura (1947)
p.t. 68–70°C p.f.$_{88}$ 195–196°C	ulei eteric de *Santalum album*	E. Guenther (1949)
p.t. 178–179°C $[\alpha]_D$ ± 44°	ulei eteric din lemnul de *Cinnamomum camphora* şi alte *Lauraceae*, de unele *Compositae, Labiatae, Zingiberaceae, Pinaceae* şi alte familii de plante	M. J. Dumas (1832); G. Komppa (1903); A. J. Rotermel (1935); J. Rabaté (1939); E. Guenther (1949)
p.t. 48–52°C $[\alpha]_D$ – 4,65° (etanol apos)	ulei eteric de *Santalum album*	F. Müller (1900); Schimmel (1910); G. Komppa şi S. V. Hintikka (1917)
p.t. 48–49°C p.f. 201°C d_{20} 0,9641 $[\alpha]_D$ ± 15°	ulei eteric de *Pinus palustris, silvestris, laricio* ş. a. şi de *Agathis australis*; *Lavandula stoechas, Baeckea fructescens* şi alte uleiuri eterice	Schimmel (1910); O. Zeitschel şi K. Todenhöfer (1932); G. Komppa (1934); E. Guenther (1949); G. Kritchevsky şi A. B. Anderson (1955)
p.t. 5–6°C p.f. 201°C d_{20} 0,9630 $[\alpha]_D$ ± 28°		

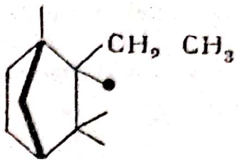
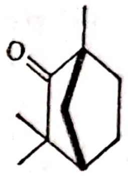
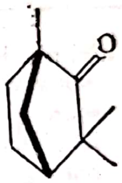
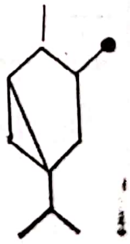
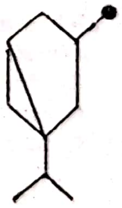
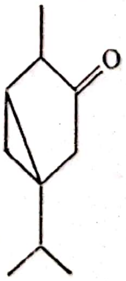
Denumirea substanței	Formula chimică
Alcool etil-fenchilic (etil-fenchol)	
Cetone **(+)-Fenchonă**	
(−)-Fenchonă	
din grupa tujanului *Alcooli* **Alcool tujilic (amestec (+) și (−))**	
(+)-Sabinol	
Cetone **(−)-α-Tujonă (Absintonă)**	

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	ulei eteric de *Foeniculum vulgare* din Spania	Schimmel (1921)
p.t. 5—6 °C p.f. 192—193°C d_{18} 0,948 n_D^{18} 1,4635 $[\alpha]_D + 72°$	ulei eteric din fructe de *Foeniculum vulgare* și *piperitum*, din flori de *Lavandula* sp. și alte uleiuri eterice	O. Wallach și colab. (1890—1898); Schimmel (1912/13); K. K. Baslas (1956); M. I. Gorjaev și colab. (1956)
$[\alpha]_D - 72°$	ulei eteric din frunze de *Thuja occidentalis* și *plicata*, și de *Artemisia frigida*	
(+) p.f. 206 °C d_{20} 0,9187 n_D^{16} 1,4625 $[\alpha]_D + 116{,}93°$ (—) p.t. 28 °C $[\alpha]_D - 9{,}12°$	ulei eteric din frunze de *Thuja occidentalis, plicata* și *gigantea* și de *Artemisia* sp.	F. W. Semmler (1892); T. Jona (1915); B. Rutovski și K. Gusseva (1927); A. Rattu și A. Maccioni (1954); M. I. Gorjaev și colab. (1955/56)
p.f. 208 °C d_{15} 0,9518 n_D^{18} 2,4895 $[\alpha]_D + 7°56'$	ulei eteric din frunze de *Cupressus sempervirens*, mugurii de *Juniperus sabina* și cîteva alte *Pinaceae*	E. Fromm (1898, 1900); J. C. Umney și C. T. Bennett (1906); S. Uchida (1929); L. Revol (1936); A. G. Short și J. Read (1939)
$p.f._9$ 74,9 °C d_{25} 0,9109 n_D^{15} 1,4490 $[\alpha]_D - 19{,}94°$	ulei eteric *Thuja occidentalis, plicata* și *gigantea*, *Boronia thujona* și de cîteva *Compositae* și *Labiatae*	F. Leblanc (1845); O. Wallach (1893); E. Guenther (1949)

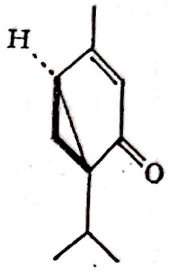
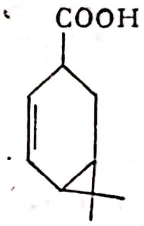
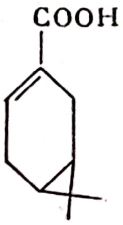
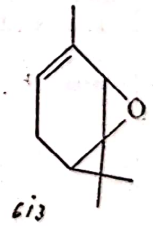
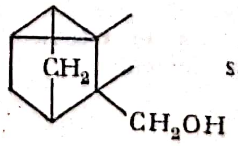
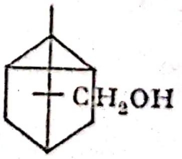
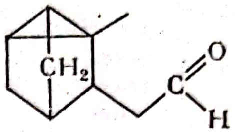
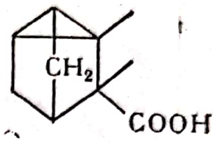
Denumirea substanţei	Formula chimică
(+)-β-Tujonă (Tanacetonă)	stereoizomer (dar nu antipod optic) al (−)-α-tujonei
(−)-Umbelulonă	
din grupa caranului *Acizi* Acid chamic	
Acid izochamic şi antipodul optic, ac. chaminic	
Epoxizi Δ3-Caren-5,6-epoxid	
Monoterpenoide oxigenate triciclice *Alcooli* Teresantalol	 sau 

Tabela 32 (continuare)

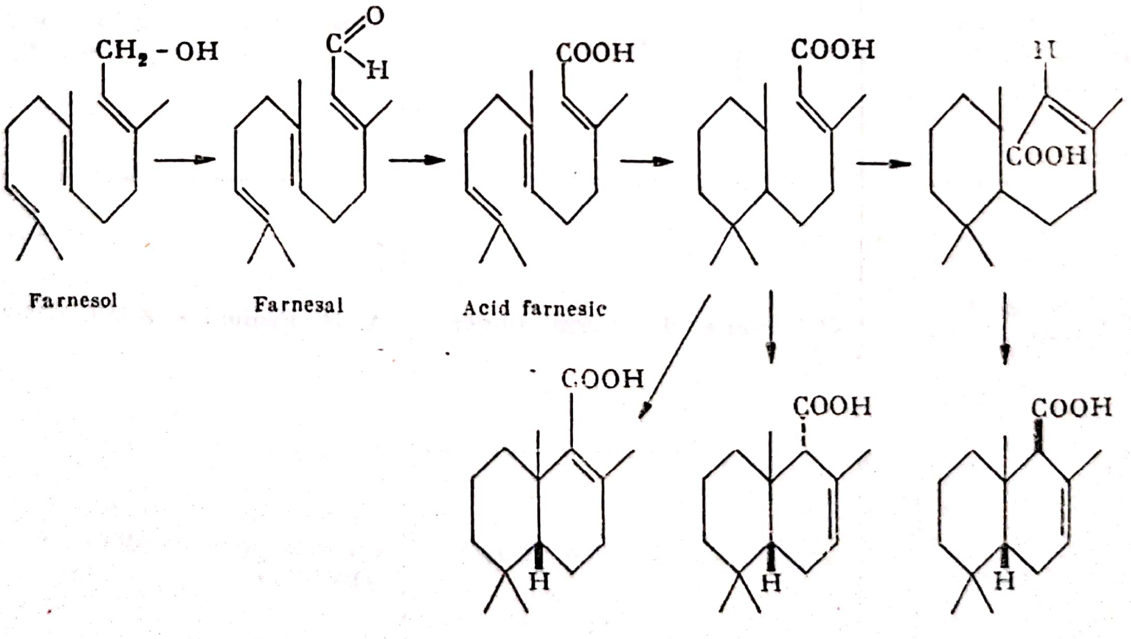
Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{10}$ 76 °C d_{25} 0,9135 n_D^{20} 1,4500 $[\alpha]_D$ + 76 °	ulei eteric de *Tanacelum vulgare* şi de *Artemisia arborescens* şi ca însoţitor al (—)-α-tujonei	”
p.f.$_{749}$ 219—220 °C d_{20} 0,9490 n_D^{20} 1,48315 $[\alpha]_D$ - 38°51′	ulei eteric din frunze de *Umbellularia californica,* ulei de *Cupressus* din Kenya	Heany (1875); F. B. Power şi F. H. Lees (1904); J. Sfiras (1941); H. M. Walborky şi colab. (1960); H. E. Smith şi A. W. Gordon (1962)
p.f.$_8$ 142 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 257,5 ° (metanol)	lemnul de *Chamaecyparis katensis (nootkaensis)*	B. Carlsson şi colab. (1952) H. Erdtmann şi colab. (1956)
p.t.104—105°C $[\alpha]_D$ + 6 ° (metanol)	”	”
p.f.$_{14}$ 83—85 °C $[\alpha]$ 5461 — 88 °	ulei eteric de *Zieria smithii*	A. R. Penfold şi colab. (1939)
p. t. 113°C $[\alpha]_D$ + 11°58′	ulei eteric de *Santalum album*	Guerbet (1900); Schimmel (1910/11)

Denumirea substanței	Formula chimică
Aldehide Nortricicloeka-santalal	
Acizi Acid teresantalic	

Farnesolul care se găsește liber și mai rar esterificat în numeroase uleiuri eterice, este un ulei aproape inodor, dar soluțiile diluate în solvenții organici au miros intens de lăcrămioare.

Farnesolul este primul sesquiterpenoid a cărui structură a fost lămurită (M. Kerschbaum, 1913).

Prin oxidare farnesolul trece în aldehida corespunzătoare farnesal și mai departe în acid farnesic. Prin tratarea acestuia cu BF_3 în soluție benzenică se obțin prin ciclizare doi acizi sesquiterpenoidici monociclici, care trec la temperaturi ridicate în urma unei noi ciclizări în derivați carboxilați ai cis-decalinei (G. Stork și A. W. Burgstahler, 1955)



Derivați carboxilați ai cis-decalinei

Tabela 32 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	ulei eteric de *Santalum album*	E. Guenther (1949)
p.t. 157 °C $[\alpha]_D^{20}$ – 76,6 ° (benzen)	,,	M. Guerbet (1900); H. v. Soden (1900); L. Ruzicka și F. Liebl (1926)

Asemenea ciclizări se petrec și *in vivo* (T. T. Tchen și K. Bloch, 1956).

Farnesolul se izolează mai bine din uleiul semințelor de *Hibiscus abelmoschus* prin distilare fracționată, saponificare, transformare în ester ftalic și din nou saponificare.

Nerolidolul, izomer cu farnesolul, este un ulei cu miros slab de flori, care se izolează cel mai bine din uleiul eteric de *Myroxilon balsamum* prin distilare fracționată.

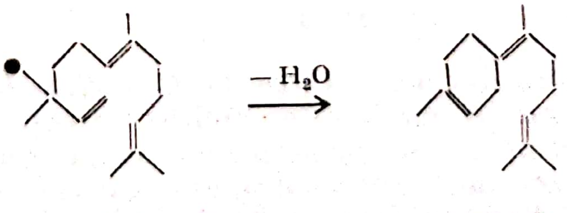
Nerolidolul și farnesolul au fost obținuți și prin sinteză (N. I. Scorțova și colab., 1959).

În unele uleiuri eterice au fost găsite furano-sesquiterpenoide, ce nu dispun de carbociclu caracteristic sesquiterpenoidelor ciclice ci numai de ciclu furanic. Aceste pseudosesquiterpenoide se încadrează mai bine la derivații furanului (v. acolo).

Sesquiterpeni monociclici. Se cunosc cîțiva reprezentanți, unii din ei rar întîlniți în natură.

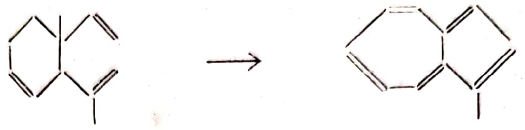
Bisabolenul, numit și limen, există în numeroase uleiuri eterice sub formă de amestec format din izomerii α, β și γ. Cele trei forme izomere dau prin adiție de HCl același triclorhidrat frumos cristalizat (L. Ruzicka și A. G. van Veen, 1929).

γ-Bisabolenul se poate obține prin deshidratarea nerolidolului însoțită de ciclizare sub acțiunea acidului formic



Bisabolenul se izolează de obicei din uleiul eteric de *Commiphora erythraea* prin distilare fracţionată şi purificare prin transformare în triclorhidrat.

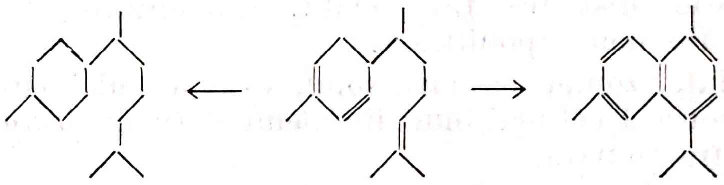
Geijerenul, izolat prin distilare fracţionată din ulei eteric din frunzele de *Geijera parviflora* trece prin dehidrogenare cu Pd la 330 °C în 1,4-dimetil-azulenă (M. D. Sutherland, 1959, 1964)



Geijeren 1,4-Dimetil-azulenă

Zingiberenul se izolează din uleiul eteric de *Zingiber officinale* prin distilare fracţionată şi purificare prin transformare în nitrozoclorură. Structura şi configuraţia sterică a zingiberenului au putut fi lămurite prin cercetări mai îndelungate (L. Ruzicka şi A G. van Veen, 1929; A. Eschenmoser şi H. Schinz, 1950; D. Arigoni şi O. Jeger, 1954).

Prin hidrogenare catalitică zingiberenul trece în hexahidrozingiberen, iar prin dehidrogenare şi ciclizare în cadalină

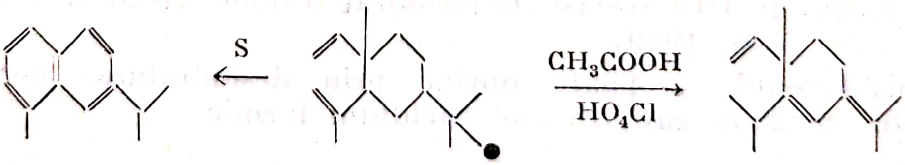


Hexahidro-zingiberen Zingiberen Cadalină

Alţi sesquiterpeni monociclici mai rar întîlniţi sînt daţi în tabela 33.

SESQUITERPENOIDE OXIGENATE MONOCICLICE. Se cunosc cîţiva alcooli şi cîteva cetone monociclice.

Elemolul, care formează cristale albe cu miros slab aromat, se transformă prin tratare cu sulf în eudalină (v. p. 1 525) şi prin dehidratare cu acid acetic — acid percloric în α-elemen (S. K. Paknikar şi S. C. Bhattacharyya, 1962)

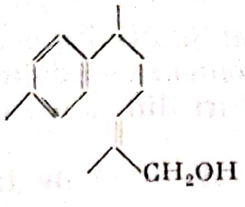


Eudalină Elemol α-Elemen

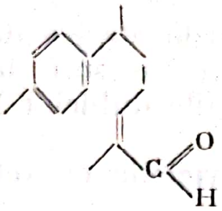
Elemolul se izolează din uleiul eteric de *Canarium luzonicum* prin distilare fracţionată şi răcirea cu amestec răcitor a fracţiunilor cu p.f. ridicat. Purificarea se face prin transformare în ester benzoic.

Din uleiul eteric de *Torreya mucifera* au fost izolate recent 4 sesquiterpenoide monociclice înrudite cu dendrolasina (v. p. 1550) şi anume

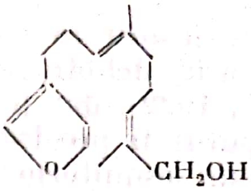
muciferolul, muciferalul, toreiolul și toreialul (T. Sakai și colab., 1963)



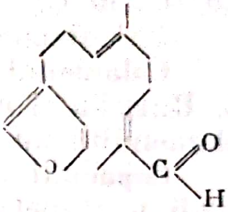
Muciferol
p.f.$_{0,05}$ 132°C



Muciferal
p.t. 107,5 – 108,5°C
$[\alpha]_D^{20}$ + 62°
(cloroform)



Toreiol
p.f.$_{0,03}$ 118°C



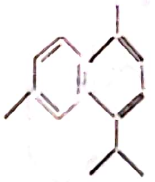
Toreial
p.f.$_{0,07}$ 124 – 126°C

Alte sesquiterpenoide monociclice oxigenate sînt prezentate în tabela 33.

Dintre cetone se remarcă germacrona (v. p. 1568) prin scheletul format dintr-un ciclu cu zece atomi de carbon.

Sesquiterpenoide biciclice și triciclice. În uleiuri eterice se întîlnesc frecvent sesquiterpenoide biciclice și triciclice de tipul cadalinei și eudalinei.

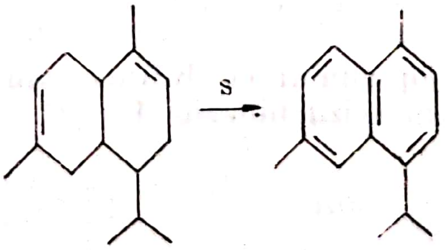
Tipul cadalinei. Sesquiterpenoidele din această grupă au scheletul cadalinei, un derivat al naftalinei



Cadalină

Sesquiterpeni. Se cunosc mai mulți sesquiterpeni de tip cadalinic, dintre care unii cu largă răspîndire.

β-(+) și (−)-Cadinenul este cel mai răspîndit sesquiterpen care se găsește în numeroase uleiuri eterice. Este o substanță uleioasă ce se rezinifică ușor la aer. Structura cadinenului a rezultat din transformare prin dehidrogenare cu sulf în cadalină (L. Ruzicka și M. Stoll, 1924) și a fost confirmată prin transformarea în 2,7-dimetilcadalină (W. P. Campbell și M. D. Soffer, 1942)



β-Cadinen Cadalină

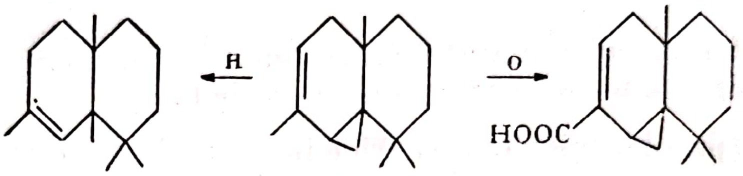
Cadinenul formează un diclorhidrat bine cristalizat. (+)-Cadinenul se izolează cel mai bine din uleiul eteric de *Cedrus atlantica* și (−)-cadinenul din uleiul eteric de *Piper cubeba*, ambii sub formă de diclorhidrat, care se formează la tratarea cu HCl gazos a fracțiunii care fierbe între 260 și 280 °C.

β-Cadinenul este însoțit în uleiurile eterice de mai mulți izomeri.

Calamenul dă prin dehidrogenare cu sulf de asemenea cadalina (L. Ruzicka și colab., 1922), dar pozițiile dublelor legături din molecula calamenului nu au putut fi precizate.

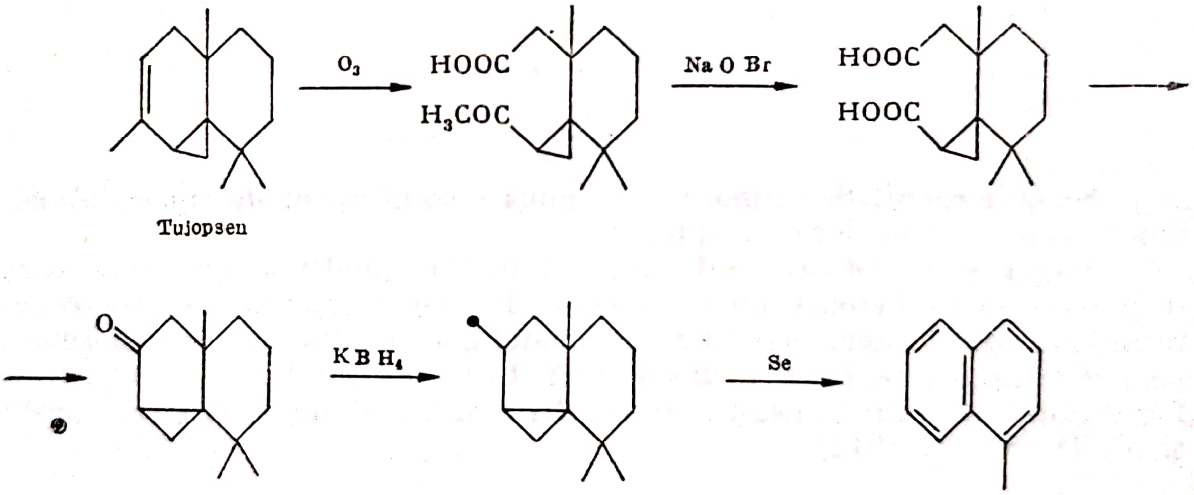
Copaenul este un sesquiterpen triciclic cu schelet de bază de tip cadalinic (tabela 33).

În această grupă poate fi încadrat și **tujopsenul**, care trece prin oxidare în acid hinokiinic și prin hidrogenare catalitică în dihidrotujopsen (St. Forsen și T. Norin, 1961)



Dihidrotujopsen Tujopsen Acid hinokiinic

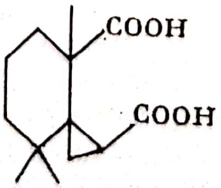
Tujopsenul a putut fi transformat în α-metilnaftalină prin tratare succesivă cu O_3, NaOBr, KBH_4 și Se



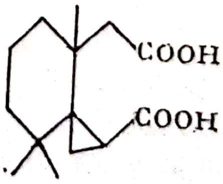
Tujopsen

α-Metilnaftalină

Prin oxidarea tujopsenului cu $KMnO_4$ sau $Na_2Cr_2O_7$ se obțin ca produși finali de oxidare acizii bibazici I și II (S. Nagahama și colab., 1957, 1962)

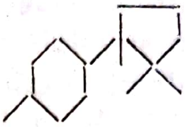


I



II

Se cunosc şi sesquiterpeni biciclici cu cicluri izolate, cum sînt cuparenul şi cuprenenul (v. p. 1624), care derivă de la sesquiterpenul numit cuparan.

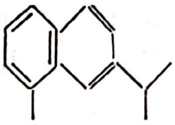


Cuparan

Alcooli. Dintre alcoolii de tip cadalinic **α-cadinolul**, **calamendiolul** şi alţii prezintă schelet biciclic cadalinic propriu-zis, pe cînd **drimenolul** este înrudit cu alcoolii din această grupă (tabela 33).

De asemenea înrudit cu sesquiterpenoidele cadalinice este **acidul hinokiinic** (acid vidrenic, tabela 33).

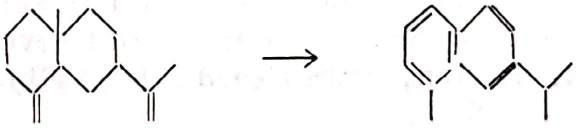
Tipul eudalinei. Aparţin acestei grupe sesquiterpenoide în care se poate recunoaşte scheletul eudalinei, care este ca şi cadalina un derivat al naftalinei



Eudalină

Sesquiterpeni. Dintre sesquiterpenii încadraţi în această grupă numai selinenul are schelet eudalinic tipic.

α-şi β-Selinenul dau prin dehidrogenare cu sulf însoţită de pierderea unei grupări metil, eudalină (L. Ruzicka şi colab., 1922/23)



β-Selinen Eudalină

α- şi β-Selinenul se izolează sub formă de diclorhidraţi din fracţiunea uleiului de *Apium graveolens* (ulei de seminţe de ţelină), care fierbe la 265—273 °C.

Pot fi consideraţi ca aparţinînd tipului eudalinic şi sesquiterpenii **α-şi β-santalenul** şi **calarenul** (tabela 33).

Alcooli. Se cunosc o serie de alcooli cu schelet tipic eudalinic şi alţii cu schelet înrudit.

α-şi β-Eudesmolul dau prin dehidrogenare cu sulf eudalină (L. Ruzicka şi E. Capato, 1927). Structura eudesmolului dedusă din această comportare a fost confirmată printr-o serie de alte transformări.

Eudesmolul se izolează mai bine din uleiul eteric de *Eucalyptus marcarthurii* sau de *Leptospermum flavescens* prin distilare fracţionată;

din fracţiunile cu p.f. ridicat cristalizează eudesmolul ce se purifică prin recristalizare.

S-a dovedit că alcoolul sesquiterpenoidic, care a fost numit atractilol, izolat din uleiul eteric de *Atractylodes lancea*, este un amestec de eudesmol şi hinesol (I. Yosioka şi colab., 1959).

Zingiberolul, izolat din uleiul eteric de *Zingiber officinale Roscoe* (B. T. Brooks, 1916) a fost dovedit a fi un amestec stereoizomeric de β-eudesmol cu joncţiune trans şi cis între inele (K. R. Varma şi colab., 1962).

În această grupă de alcooli poate fi încadrat şi alcoolul triciclic sesquiterpenic **maaliolul** şi α **şi β-santalolul.** Aceştia din urmă se izolează şi se separă între ei prin distilarea fracţionată în vid a uleiului eteric de *Santalum album*. Purificarea se face prin transformare în esteri cu acidul ftalic. Santalolul se întrebuinţează în parfumerie.

Structura maaliolului a fost confirmată prin sinteză (R. B. Bates şi colab., 1960).

Cetone, ceto-alcooli, ceto-aldehide, acizi şi hidroxi-acizi. Ca şi în cazul alcoolilor eudalinici se găsesc printre celelalte sesquiterpenoide oxigenate eudalinice unele cu schelet tipic eudalinic, altele cu schelet înrudit.

α- şi β-Ciperona sînt cetone cu schelet tipic eudalinic iar **carisona** este un ceto-alcool înrudit cu ciperona. Carisona a fost obţinută şi sintetic (A. R. Pinder şi R. A. Williams, 1961).

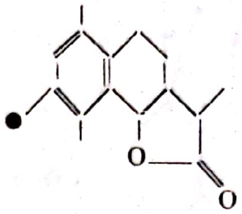
Eremofilona se găseşte în uleiuri eterice însoţită de derivaţii ei hidroxilaţi şi hidrogenaţi, hidroxi-eremofilonă şi dihidrohidroxi-eremofilonă. Constituţia eremofilonei comparată cu aceea a celorlalte sesquiterpenoide din această grupă indică că a avut loc o migrare a uneia din grupările metilice. Astfel de migrări se întîlnesc frecvent în chimia terpenoidelor (D. N. R. Barton, 1948—1953; L. Velluz şi colab., 1954; G. G. Allan şi colab., 1958).

Structurile hidroxi-eremofilonei şi a dihidrohidroxi-eremofilonei au fost confirmate prin analize cu radiaţii X (D. F. Grant şi D. Rogers, 1956).

LACTONE SESQUITERPENOIDE ŞI FURANO-DERIVAŢI. Se cunoaşte un număr mare de lactone cu structură sesquiterpenoidică, care pot fi considerate ca derivînd de la cadalină sau de la eudalină. Multe dintre ele sînt cetone. În unele cazuri se găseşte legat de scheletul sesquiterpenoidic un nucleu furanic.

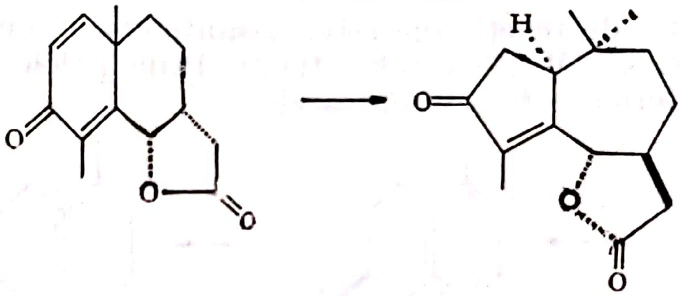
α-Santonina cunoscută de mai mult de o sută de ani a format obiectul unor studii numeroase. Structura ei dedusă din comportări chimice (R. D. Haworth şi colab., 1929) a fost confirmată prin sinteză (Y. Abe şi colab., 1953—1956).

Prin tratare cu HCl concentrat α-santonina se transformă prin aromatizare și migrarea unei grupări $-CH_3$ în desmotroposantonină



Desmotroposantonină

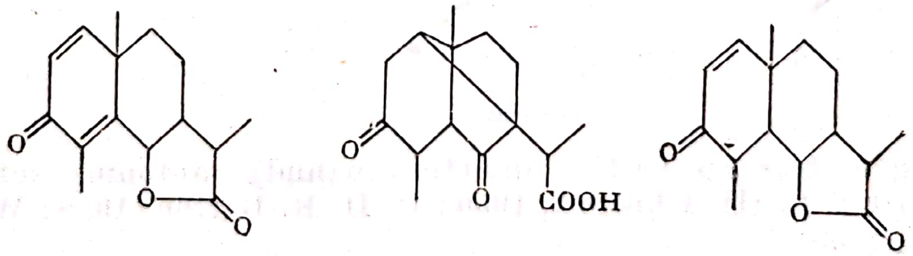
Prin iradierea α-santoninei cu lumină ultravioletă în soluție de acid acetic apos se obține lactona izofoto-α-santonică (G. M. Barton și colab., 1957; J. D. M. Asher și G. A. Sim, 1962)



α-Santonină

Lactonă izofoto-α-santonică

Sub acțiunea alcaliilor α-santonina se transformă în acid santonic, care trece prin tratare cu H_2SO_4 concentrat în γ-metasantonină (R. B. Woodward și colab., 1948, 1954, 1963)



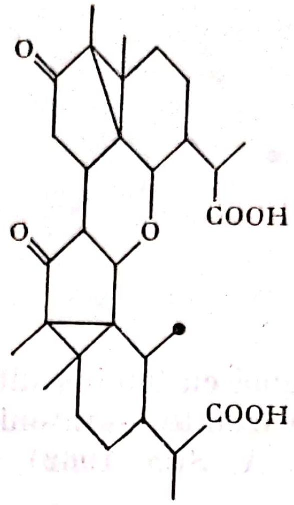
α-Santonină

Acid santonic

γ-Metasantonină

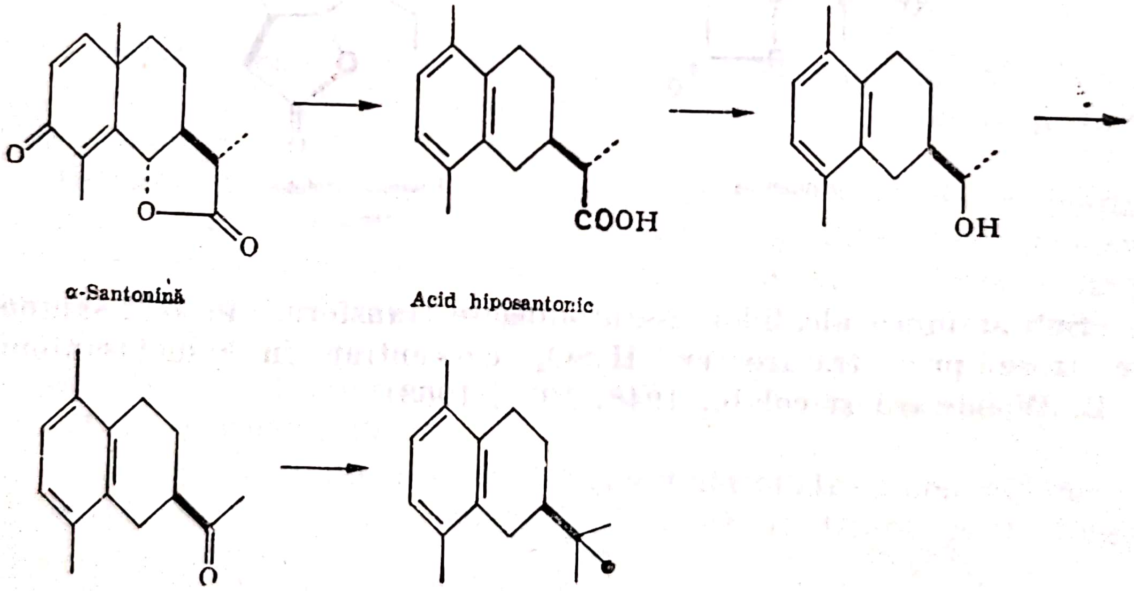
Santonina α poate suferi încă o altă fototransformare care duce la formarea unui produs numit acid fotosantoninic (J. Simonsen și

D. H. R. Barton, 1952 ; I. Satoda și E. Yoshii, 1962 ; E. Schott și colab., 1963).



Acid fotosantoninic

Printr-o serie de reacții succesive α-santonina a putut fi transformată în (+)-occidol (M. Nakazaki, 1962). Principalele etape parcurse în această transformare sînt următoarele



α-Santonină

Acid hiposantonic

(+)- Occidol

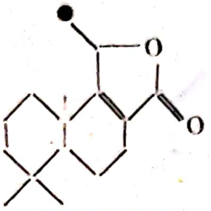
Prin tratare cu HCl în dimetilformamidă santonina suferă ușor epimerizare la C_6 (H. Ishikawa, 1956 ; D. H. R. Barton, 1958 ; W. Cocker și colab., 1962).

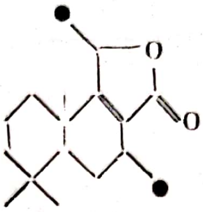
Santonina găsește aplicații în medicină la combaterea unor viermi intestinali.

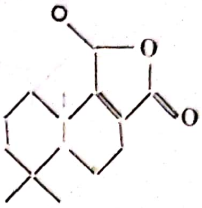
În uleiuri eterice α-santonina este însoțită cîteodată de β-santonină și de φ-santonină ; cea din urmă conține pe lîngă gruparea cetonică și o grupare hidroxilică.

Artemisina este un derivat hidroxilat al santoninei.

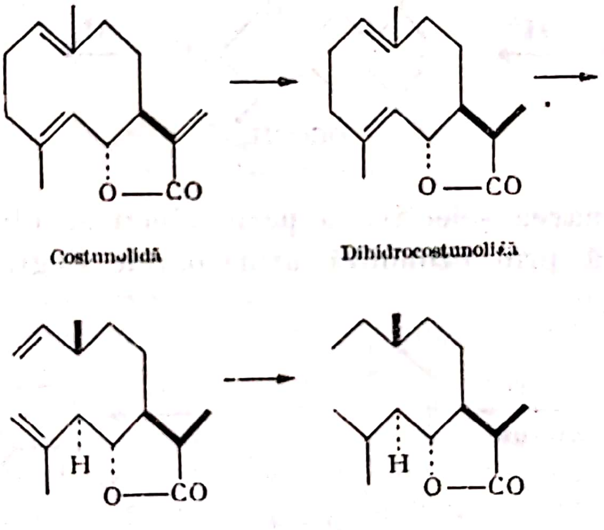
Din diferite specii de *Drimys* au fost izolate **valdiviolidina, fuegina** și **vinterina**, trei sesquiterpenoid-lactone înrudite (H. H. Apoel și colab., 1963)


Valdiviolidină

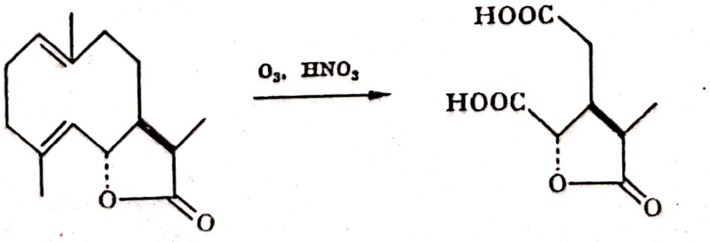

Fuegină


Vinterină

Se cunosc lactone ciclice cu ciclul format din 10 atomi de carbon, care pot fi considerate ca derivînd de la eudalină. **Costunolida**, care aparține acestui tip, poate suferi o serie întreagă de reacții de transformare. Astfel prin hidrogenare dirijată se obțin dihidrocostunolidă, care trece prin piroliză în saussurea-lactonă și aceasta prin hidrogenare în tetrahidro-saussurea-lactonă (D. Simonovic și colab., 1962)

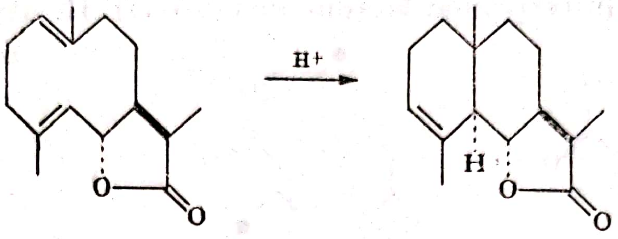

Costunolidă
Dihidrocostunolidă
Saussurea-lactonă
Tetrahidro-saussurea-lactonă

Dihidrocostunolida este transformată de către oxidanți într-un amestec de produși de oxidare printre care se găsește o lactonă dicarboxilată (A. S. Rao și colab., 1959/60)



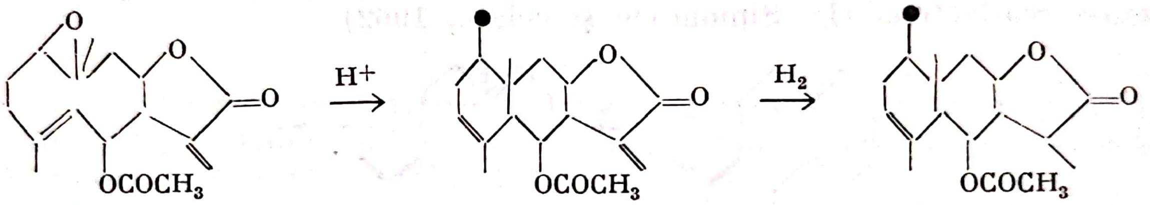
Dihidrocostunolidă
Lactonă dicarboxilată

Încadrarea costunolidei în grupa derivaților de tip eudalinic își găsește justificare în transformarea dihidrocostunolidei prin fierbere cu un amestec de acid acetic glacial şi anhidridă acetică, în 3-santenolidă (W. Cocker şi T. B. H. McMurry, 1956)



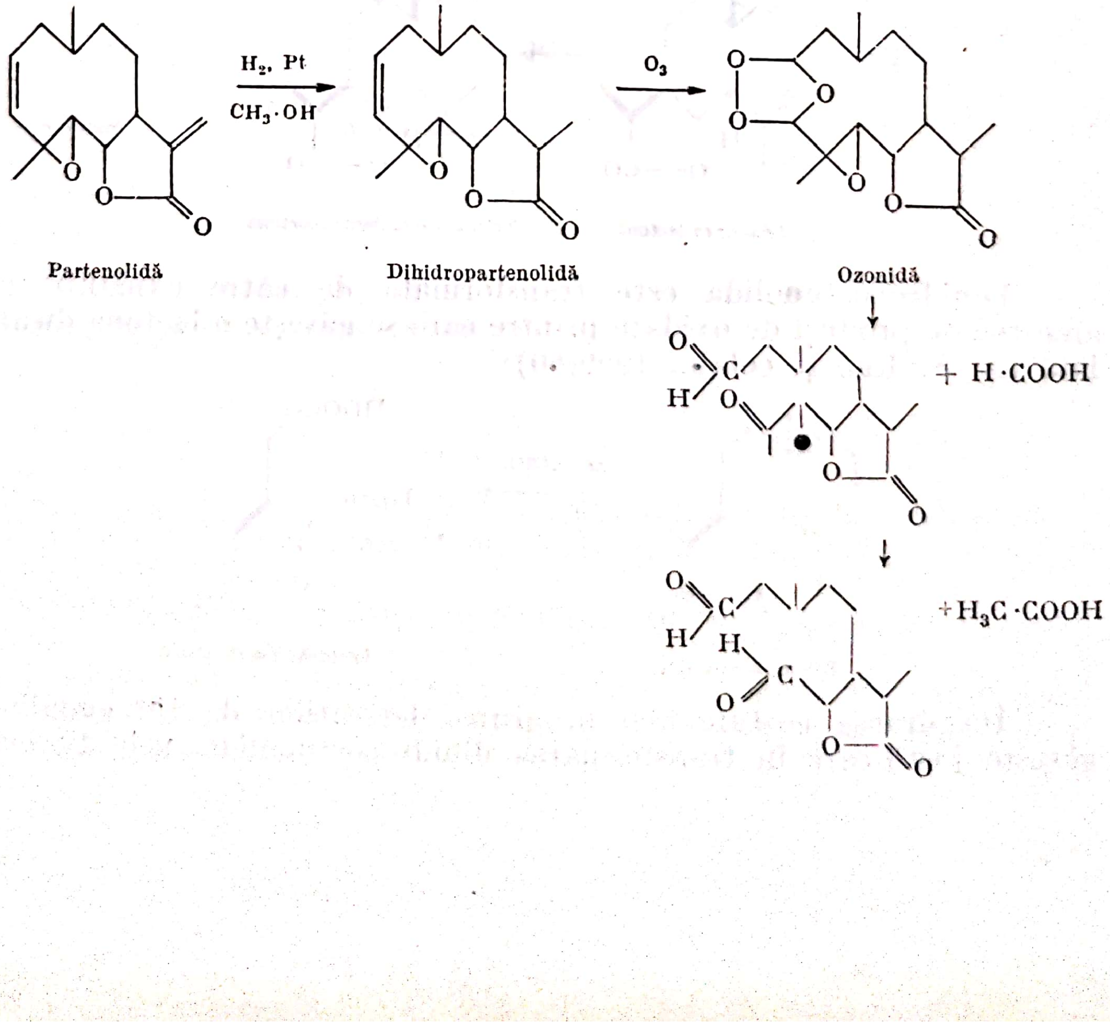
Dihidrocostunolidă 3-Santenolidă

În mod analog pot fi transformate şi alte lactone cu ciclu format din zece atomi de carbon în derivaţi eudalinici. Astfel **piretrosina** suferă în mediu acid ciclizare cu formare de ciclopiretrosină, care trece prin reducere în dihidrociclopiretrosină, ambele cu schelet eudalinic (D. H. R. Barton şi colab., 1957, 1960)



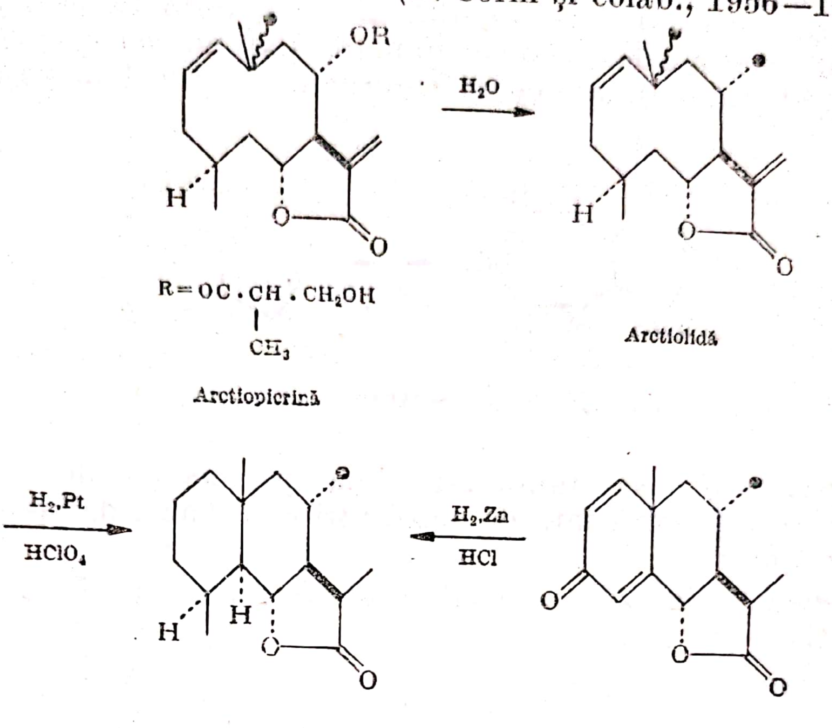
Piretrosină Ciclopiretrosină Dihidrociclopiretrosină

Prin hidrogenarea selectivă a **partenolidei** se obţine dihidropartenolidă, care suferă prin ozonoliză următoarele degradări (F. Šorm şi colab., 1959, 1961)



Partenolidă Dihidropartenolidă Ozonidă

Arctiopicrina care este un ester cu acidul β-hidroxi-izobutiric al lactonei numite arctiolidă, poate fi transformată prin hidroliză şi reducere în tetrahidrodesoxiartemisină cu schelet eudalinic, care se obţine şi printr-o reducere Clemmensen a artemisinei (F. Šorm şi colab., 1956—1958)



Arctiopicrină

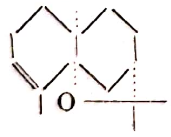
Arctiolidă

Tetrahidro-desoxiartemisină

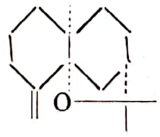
Artemisină

Lactonă cu ciclul format din zece atomi de carbon este şi **eupatoriopicrina**, izolată mai recent din *Eupatorium cannabium*, care dispune de o grupare hidroxilică esterificată cu acidul α, β-(bishidroxi-metil)-acrilic, după cum se vede din formula dată în tabela 33.

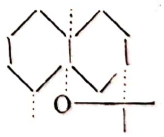
Din lemnul de *Aquillaria agallocha* infectat cu fungii au fost izolate furano-sesquiterpenoide, numite α-**agarofuran**, β-**agarofuran** şi **dihidroagarofuran** cît şi derivaţi hidroxilaţi şi carbonilaţi ai acestora (M. L. Maheshwari şi colab., 1963)



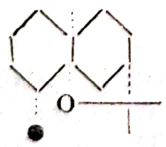
α-Agarofuran
p.f.$_6$ 134°C
$[\alpha]^{30}_{D}$ + 37,09°



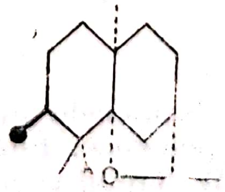
β-Agarofuran
p.f.$_8$ 130°C
$[\alpha]^{30}_{D}$ −127,1°



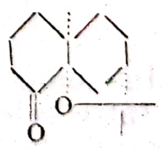
Dihidroagarofuran
p.f.$_3$ 135°C
$[\alpha]^{30}_{D}$ −77,01°



4-Hidroxi-dihidro-agarofuran
p.t. 130−131°C
$[\alpha]^{20}_{D}$ −75,7°



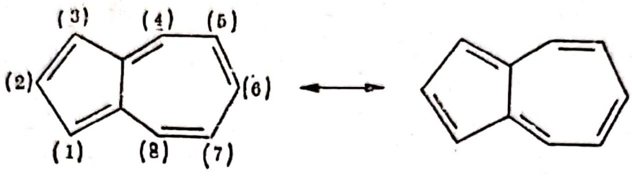
3,4-Dihidroxi-dihidro-agarofuran
p.t. 176°C
$[\alpha]^{20}_{D}$ −40,98°



Nor-cetoagarofuran
p.t. 56−57°C
$[\alpha]^{20}_{D}$ −118,86°

Alte lactone şi furano-derivaţi din această grupă sînt daţi în tabela 33.

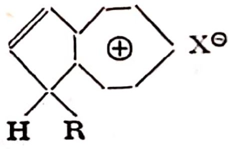
SESQUITERPENOIDE AZULENICE (AZULENE). În uleiuri eterice se găsesc frecvent sesquiterpenoide care pot fi considerate ca derivînd de la hidrocarbura biciclică nesaturată, numită azulenă, formată prin condensarea unui ciclu din 5 atomi de carbon cu unul din 7 atomi de carbon (P. A. Plattner şi A.St. Pfau, 1936), care poate fi reprezentată prin două structuri limită



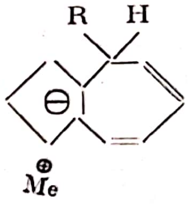
Azulenă

Azulena este o substanţă cristalină (p.t. 98 °C), de culoare intens albastră, ce se comportă faţă de acizii tari ca o bază, dar prezintă caracteristici de amfion.

Azulenele formează cu acizii săruri de azuleniu (I) şi cu metalele azuleniaţi (II)

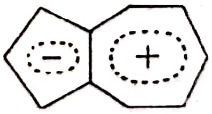


I



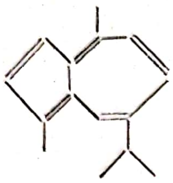
II

Aceste proprietăţi sînt în concordanţă cu următoarea formulare dată azulenei

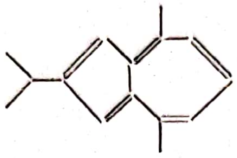


În comportările chimice azulenele manifestă proprietăţi intermediare între cele aromatice şi polienice. Poziţiile 1 şi 3 sînt sensibile la atacul reactanţilor electrofili (W. Treibs şi colab., 1955 ; K. Hafner, 1958).

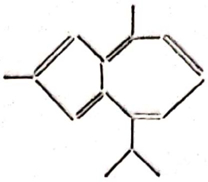
Majoritatea sesquiterpenoidelor azulenice naturale sînt înrudite cu hidrocarbura azulenică numită guajazulena. Mai rar se întîlnesc sesquiterpenoide înrudite cu hidrocarburile azulenice **vetivazulena**, **zierazulena** și **chamazulena**



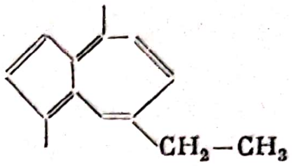
Guajazulenă



Vetivazulenă



Zierazulenă



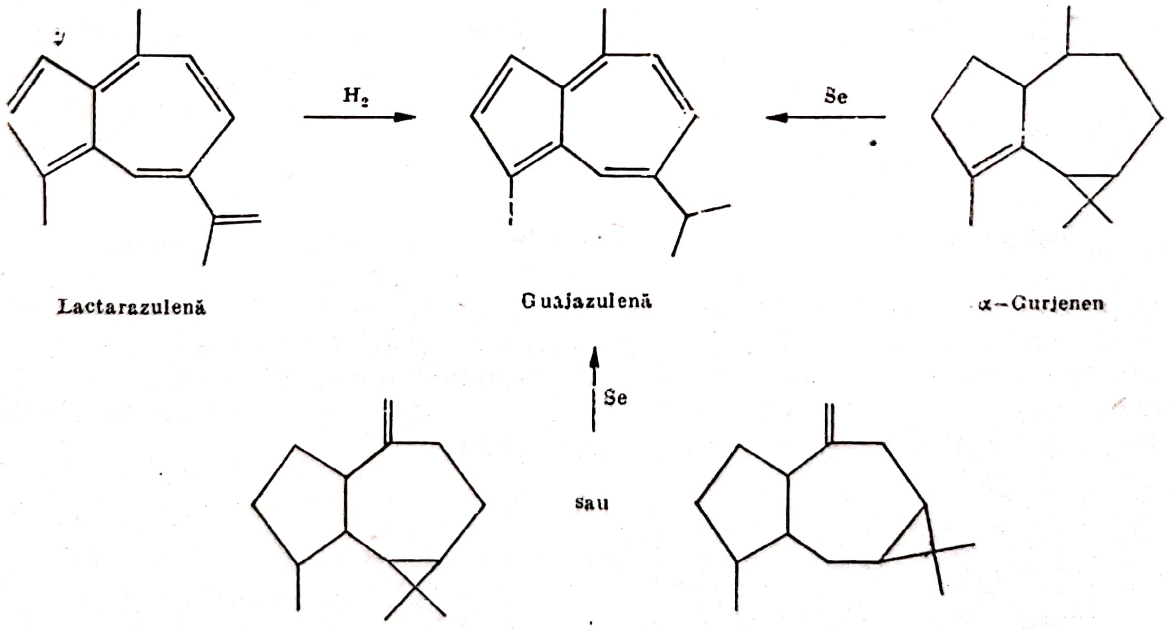
Chamazulenă

Aceste hidrocarburi au o culoare violetă pînă la albastră.

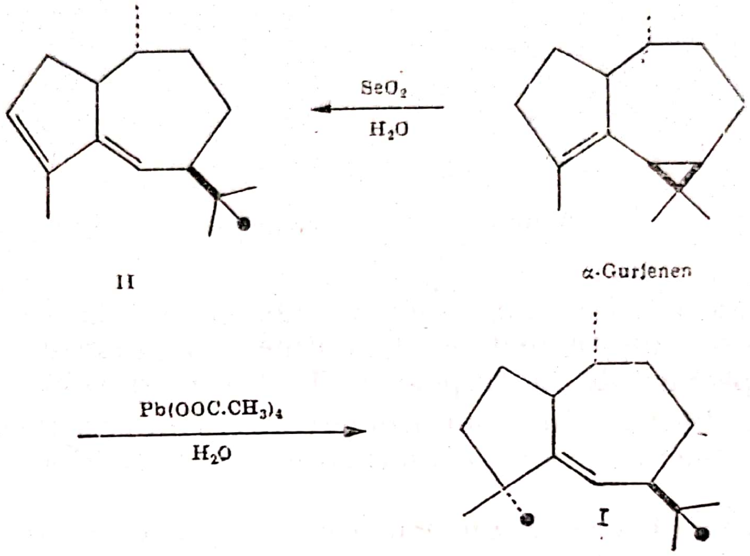
Se cunosc diferite metode de obținere a azulenelor prin sinteză, între altele plecînd de la tropolone (T. Nozoe și colab., 1955–1961).

Din stabilitatea diferiților izomeri ai sesquiterpenoidelor azulenice se pot trage concluzii asupra conformației lor (J. B. Hendrickson, 1963).

Hidrocarburi uzulenice. În plante au fost găsiți sesquiterpeni azulenici de diferite tipuri. Unii dintre ei sînt îndeaproape înrudiți și pot fi transformați unul în altul. Astfel **lactarazulena** trece prin hidrogenare parțială în guajazulenă, care se obține și prin dehidrogenarea α-gurjenenului (W. Treibs și D. Merkel, 1958 ; M. Palmade și G. Ourisson, 1958) și a **aromadendrenei** (A. St. Pfau și Pl. A. Plattner, 1936)

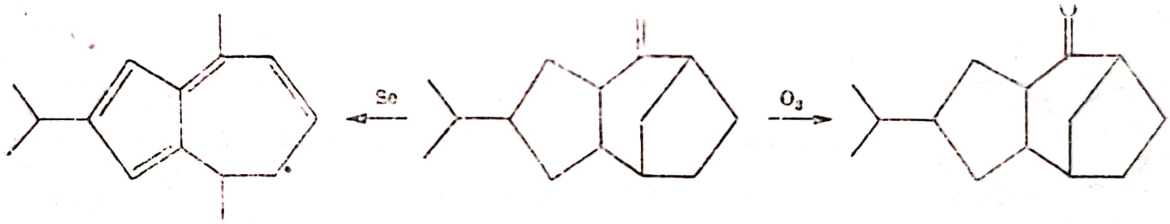


Prin tratarea α-gurjenenului cu tetraacetat de plumb se obține un diacetat, care dă prin hidroliză un diol (I), iar prin tratare cu SeO_2 în anhidridă acetică un acetat, prin hidroliza căruia rezultă un alcool dienic (II) (J. Streth şi G. Ourisson, 1963 ; M. Palmade şi colab., 1963)



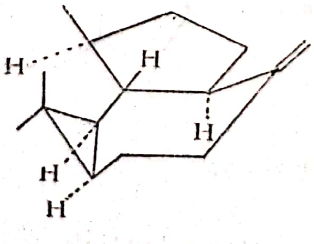
II α-Gurjenen I

Triciclovetivena, un sesquiterpen azulenic triciclic, trece prin dehidrogenare în vetivazulenă şi prin ozonoliză într-o cetonă alături de care se formează şi alţi produşi de degradare, ca aldehidă formică şi acid formic (G. Chiurdoglu şi colab., 1958)

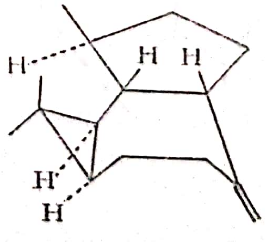


Vetivazulenă Triciclovetivenă Cetonă

În seria hidrocarburilor azulenice apar probleme interesante de configuraţie sterică. Un astfel de caz îl constituie de exemplu cele două azulene izomere **aromadendrena** şi **aloaromadendrena** izolate din *Metrosideros scandens*, pentru care s-au stabilit următoarele structuri (G. Büchi şi colab., 1959 ; L. Dolejš şi F. Šorm, 1959)



Aromadendrenă



Aloaromadendrenă

Alte hidrocarburi azulenice naturale sînt prezentate în tabela 33.

Sesquiterpenoide azulenice oxigenate. Se întîlnesc în plante numeroşi derivaţi oxigenaţi cu structură azulenică.

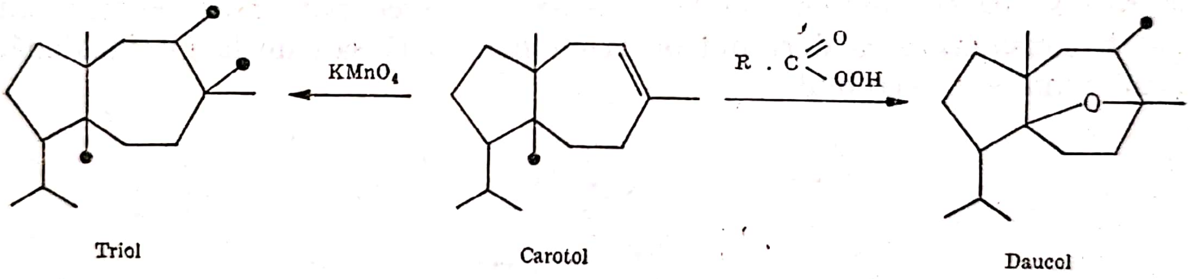
Alcooli. În afară de derivaţi hidroxilaţi cu schelet azulenic normal se întîlnesc în plante şi alcooli azulenici endociclici.

Guajolul (champacol) este una din sesquiterpenoidele azulenice a cărei structură dedusă din diferite reacţii de transformare a putut fi confirmată prin sinteză (P. A. Plattner şi colab., 1940—1942 ; E. J. Eisenbraun şi colab., 1960).

Alcoolul patciulic (patchulic) formează cristale transparente, lipsite de miros. Deşi cunoscut încă din secolul trecut, structura exactă a alcoolului patciulic a putut fi stabilită abia în timpul din urmă (G. Büchi şi R. E. Erickson, 1956).

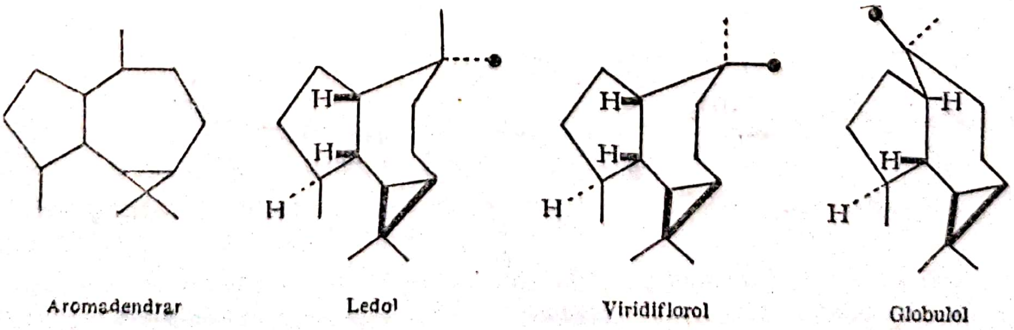
Parteniolul se găseşte în ulei eteric sub formă de ester cu acidul cinamic, iar **kesoglicolul** este esterificat cu acid acetic.

Din uleiul eteric de morcovi au fost izolaţi **carotolul** şi **1,5-epoxidul carotolului (daucol).** Daucolul a fost obţinut şi prin oxidarea carotolului cu peracizi (F. Šorm şi colab., 1959). Permanganatul de potasiu transformă carotolul într-un triol



În cantitate foarte mare (80 %) carotolul a fost găsit în uleiul eteric din morcovii de Armenia (G. V. Pigulevski şi V. I. Kovaieva, 1961).

Ledolul, viridiflorolul şi **globulolul** sînt alcooli azulenici epimeri la C_4, care derivă de la aromadendran (F. Šorm şi colab., 1961)



Alți alcooli din această grupă sînt dați în tabela 33.

Aldehide. A fost găsită pînă în prezent o singură aldehidă azulenică naturală, numită lactaroviolină, care derivă de la guajazulenă.

Lactaroviolina (tabela 33) este transformată prin hidrogenare parțială în guajazulenă, iar prin reacția Kijner-Wolff în lactarazulenă (v. p. 1592) F. Šorm și colab., 1954, P. A. Plattner și colab., 1954).

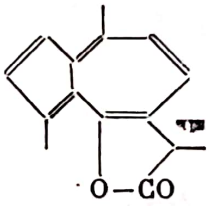
Cetone. Se cunosc cîteva cetone azulenice întîlnite în unele plante.

α- și β-Vetivona (tabela 33) stereoizomere, sînt însoțite de triciclovetivenă (v. mai sus). Structura β-vetivonei a fost stabilită prin transformare în vetivazulenă.

Structura **zieronei** (tabela 33) a fost dedusă între altele din transformarea ei în zierazulenă (A. E. Bradfield și colab., 1933; A. J. Birch și colab., 1955, 1962).

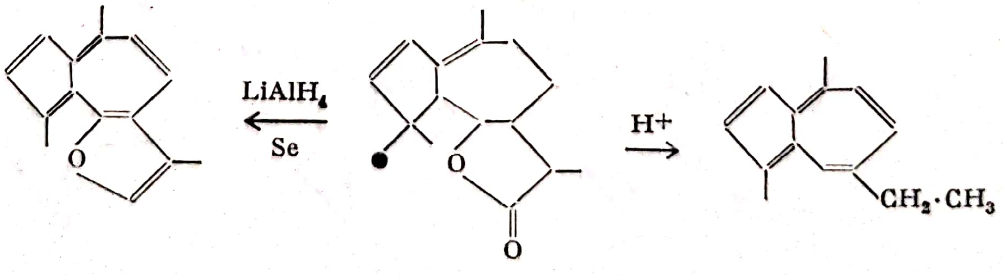
A fost întîlnit în regnul vegetal un singur acid azulenic, **acidul chamazulencarboxilic** (tabela 33). Germacrolul despre care s-a crezut mai de mult că ar fi un endoxid de tip guajazulenic (H. Wienhaus și H. Scholz, 1930; Y. R. Naves, 1939; W. Treibs, 1952) s-a dovedit a fi o cetonă sesquiterpenoidică, cu inel format din zece atomi de carbon, fiind apoi numită **germacronă** (v. p. 1568).

Lactone de tip chamazulenic și guajazulenic (guajanolide). În uleiuri eterice se găsesc numeroase lactone azulenice ce pot fi convertite sau pot fi considerate ca derivînd de la chamazulenă sau de la guajazulenă, fiind numite guajanolide



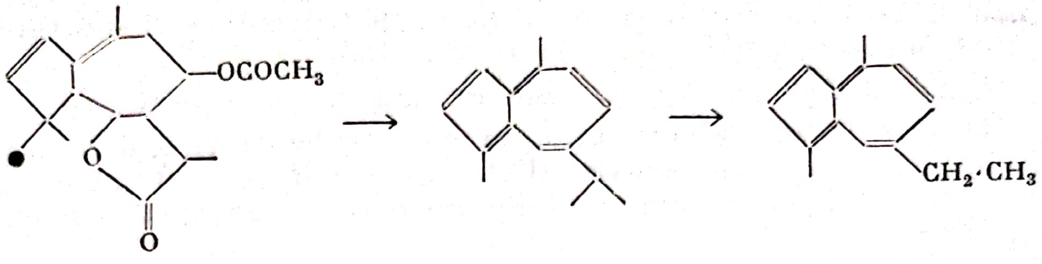
Guajanolidă

Artabasina este transformată de urme de acizi în chamazulenă și de către LiAlH$_4$ și Se în artemazulenă (L. Šorm și colab., 1956)



Artemazulenă Artabasină Chamazulenă

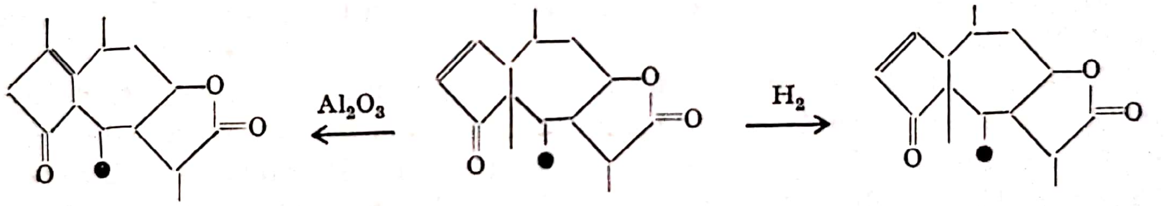
Matricina trece la temperatura de 50 °C în mediu slab acid în acid guajazulenic, care suferă la temperaturi ridicate o decarboxilare cu formare de chamazulenă



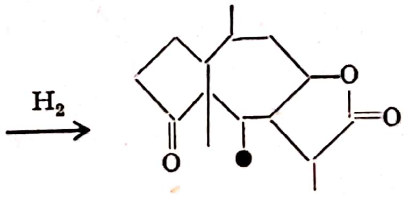
Matricină Acid guajazulenic Chamazulenă

Tenulina, helenalina, izohelenalina și **lactucina** sînt substanțe cu gust amar. Elucidarea structurii acestor lactone a format obiectul a numeroase cercetări (E. P. Clark, 1939/40; H. E. Unguade și colab., 1948–1950; R. Adams și W. Herz, 1949; D. H. R. Barton și P. de Mayo, 1956; B. H. Braun și colab., 1956; C. Bücki și D. Rosenthal, 1956; D. H. R. Barton și C. R. Naraianan, 1958).

Helenalina este transformată prin hidrogenare mai întîi în dihidrohelenalină și apoi în tetrahidrohelenalină și prin izomerizare pe Al_2O_3 în neohelenalină (W. Herz și colab., 1959/60)



Neohelenalină (Mexicanină D) Helenalină Dihidrohelenalină



Tetrahidrohelenalină

Tenulina este transformată prin tratare cu $NaHCO_3$ în mexicanină C (A. R. de Vivar și J. Romo, 1959; T. Nozoe și S. Ito, 1961).

Absintina și **anabsintina** sînt guajanolide formate din două sisteme guajanolidice condensate.

Lactone azulenice de tip special sînt **xantatina** și **xantinina**. Acestea conțin un singur carbociclu din 7 atomi, dar este probabil că ele s-au format într-un proces de transformare din substanțe de tipul chamazulenei.

Alte lactone azulenice sînt date în tabela 33.

Au fost izolate și lactone sesquiterpenoidice a căror structură nu a putut fi încă precizată, ca de exemplu **pinantifidina** și **brevilina** din *Helenium autumnale* (W. Herz și colab., 1959).

Recent a fost găsit și un endoxid azulenic (v. tabela 33).

Înrudite structural cu sesquiterpenii azulenici sînt doi sesquiterpeni biciclici, **α- și β-himachalenul** în care ciclul de 7 atomi de carbon este condensat cu unul din 6 atomi de carbon (formula este dată în tabela 33).

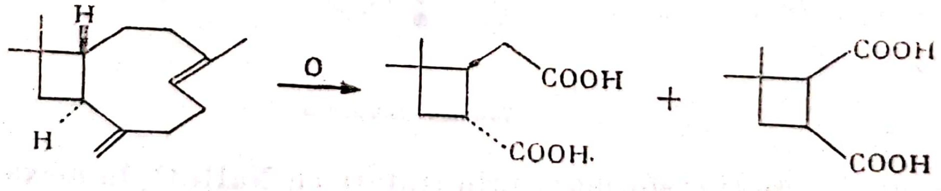
Lactone azulenice au fost obținute și prin sinteză (L. Mangoni și M. Belardini, 1959).

SESQUITERPENOIDE CICLICE DE ALTE TIPURI. În afară de lactonele de tipul eudalinei cu ciclul format din zece atomi de carbon, există încă o serie de alte sesquiterpenoide cu ciclu format din nouă sau unsprezece atomi de carbon sau alte cicluri, care nu se pot încadra în diferitele tipuri de sesquiterpenoide descrise mai sus.

Cariofilenul (β-cariofilenul) cu ciclu format din nouă atomi de carbon este după cadinen cel mai răspîndit sesquiterpenoid, care se găsește sub formele (+) și (—) în numeroase uleiuri eterice. A fost izolat mai întîi sub formă de amestec cu humulen (v. mai jos) din uleiul eteric de *Eugenia caryophyllata* (J. Simonsen și colab., 1939; L. Ruzicka și colab., 1939).

Cariofilenul este un lichid incolor, cu miros slab aromat, care se rezinifică la aer. Structura cariofilenului a fost dedusă din reacții de degradare și de sinteză (E. Šorm și colab., 1950; D. N. R. Barton și A. S. Lindsey, 1951; A. Campbell și H. N. Rydon, 1953; E. J. Corey și colab., 1964).

Supus oxidării cariofilenul este transformat în acizi dicarboxilici, în primul rînd în acid cariofilenic și (+)-trans-nor-cariofilenic (L. Ruzicka și colab., 1931, 1935; D. H. R. Barton, 1951; A. Campbell și H. N. Rydon, 1951; T. L. Dawson și G. R. Ramage, 1951)

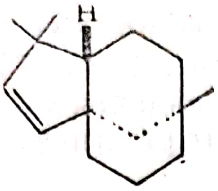


Cariofilen

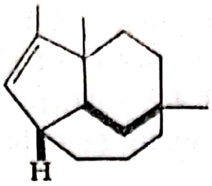
Acid (+)-trans-nor-cariofilenic

Acid cariofilenic

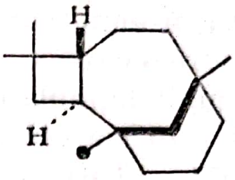
În prezența unor cantități mici de acizi, cariofilenul suferă un proces de ciclizare cu formarea unor derivați triciclici dintre care cei mai importanţi sînt clovenul, izoclovenul şi cariolan-1-olul (D. H. R. Barton şi colab., 1952 ; A. Aebi şi colab., 1954) ; A. W. Lutz şi E. B. Reid, 1954 ; J. B. Robertson şi G. Todd, 1955 ; J. S. Clunie şi J. M. Robertson, 1960 ; P. Doyle şi colab., 1962/63 ;



Cloven



Izocloven

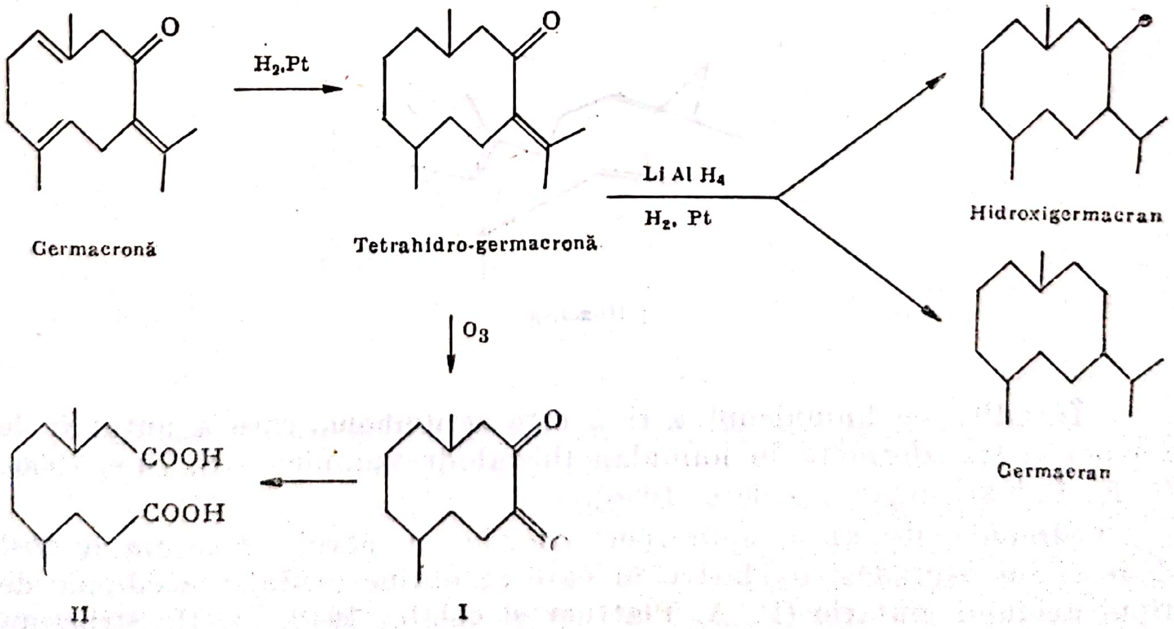


Cariolan-1-ol

Cariofilenul se izolează mai bine din uleiul de *Eugenia caryophillata* prin separare sub formă de diclorhidrat după prealabila îndepărtare a eugenolului prin tratare cu NaOH diluat.

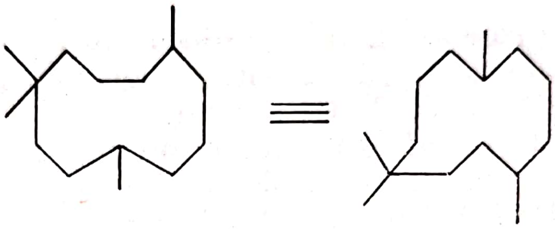
Izocariofilenul (γ-cariofilen), care însoţeşte în cantităţi mici cariofilenul, este izomerul cis, iar cariofilenul izomerul trans (vezi formulele în tabela 33) (V. Prelog şi colab., 1952/53).

Germacrona este o cetonă sesquiterpenoidică cu ciclu format din zece atomi de carbon. Structura germacronei a fost dedusă dintr-o serie de reacţii de transformare şi degradare. Prin reducerea germacronei cu hidrogen în prezenţă de platină se obţine mai întîi tetrahidrogermacronă şi prin reducerea acesteia, un amestec de germacran şi hidroxigermacran. Tetrahidrogermacrona este transformată prin oxidare mai întîi într-o dicetonă (I) şi apoi într-un acid dicarboxilic (II) (F. Šorm şi colab., 1957/58)



Structurile germacranului şi acidului dicarboxilic, II, au fost confirmate prin sinteză totală (M. Suchý şi F. Šorm, 1958; V. Herout şi M. Suchý, 1958).

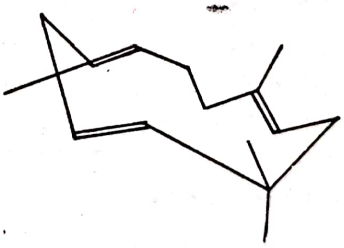
Humulenul α şi β, sînt sesquiterpenoide monociclice nesaturate de tip special avînd un carbociclu format din 11 atomi şi 3 duble legături, care au fost cunoscute mai întîi sub formă de amestec numit α-cariofilen. Prin hidrogenare α- şi β-humulenul sînt transformaţi în hexahidrohumulenul numit humulan (1,1,4,8-tetrametil-cicloundecan), care a putut fi obţinut şi prin sinteză (F. Sorm şi colab., 1949–1952; J. O. Herris şi colab., 1951–1956)



Humulan (hexahidrohumulen)

Humulenul α şi β sînt componenţi ai uleiului eteric din hamei în care predomină esteri şi terpeni. Principalii terpeni din uleiul eteric de hamei sînt mircenul şi humulenul α şi β.

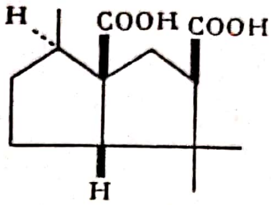
Pentru β-humulen a fost stabilită mai recent următoarea conformaţie (A. T. Mc Phail şi colab., 1964; J. A. Hartsuck şi I. C. Paul, 1964)



β-Humulen

Înrudită cu humulenul α şi β este **zerumbona,** care a putut fi de asemenea transformată în humulan (hexahidrohumulen) (S. Dev, 1956; V. K. Balakrishman şi colab., 1956).

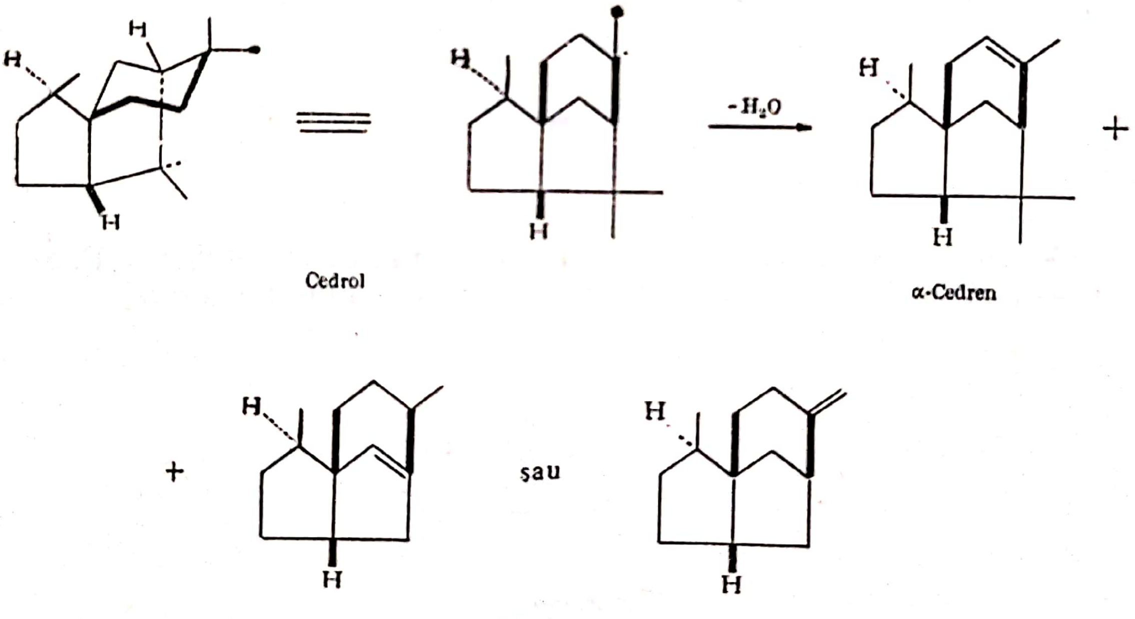
Cedrenul este un sesquiterpen triciclic, a cărui structură a fost dedusă din degradări oxidative în care se obţine acidul norcedrenic de tipul acidului glutaric (P. A. Plattner şi colab., 1942, 1953). Structura cedrenului a fost confirmată şi prin sinteză (G. Stork şi F. H. Clarke, 1955)



Acid norcedrenic

Cedrenul natural reprezintă un amestec de α-cedren, cu dublă legătură în ciclul din 7 atomi de carbon şi β-cedren, cu dublă legătură endociclică (v. p. 1622). β-Cedrenul a putut fi obţinut în stare pură prin transformarea α-cedrenului (M. J. Gorjaiev şi G. A. Tolsticov, 1961).

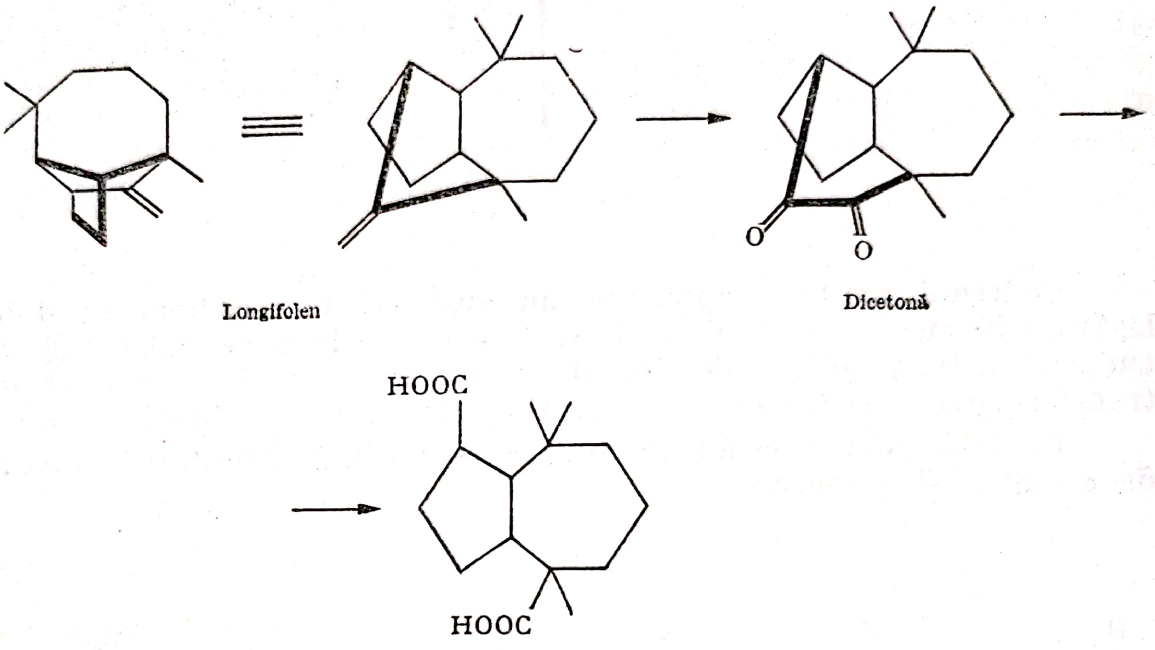
Cedrolul este un alcool terţiar care trece prin deshidratare în amestec de α-cedren şi β-cedren



Structura cedrolului a fost confirmată de asemenea prin sinteză (G. Stork şi F. I. Clarke, 1955, 1961).

Structura **longifolenului** dedusă din reacţii de degradare a primit confirmare prin cercetări cu raze X (R. H. Moffett şi D. Rogers, 1954; H. H. Zeiss şi M. Arakawa, 1954) şi prin sinteza totală (E. J. Corey şi colab., 1964; S. Munavalli şi G. Ourisson; 1964).

Prin oxidarea longifolenului se obține, trecînd prin faza intermediară a unei dicetone, un acid bibazic numit acid α-longiforic (R. Mayer și K. H. Starosta, 1960)

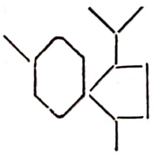


Longifolen

Dicetonă

Acid α-longiforic

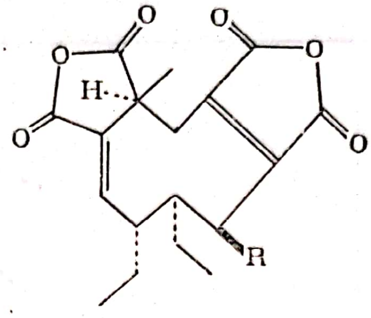
Acorona se remarcă prin structura ei spiranică (V. Sykora, F. Šorm și colab., 1956). Ea derivă de la sesquiterpenul numit acoran



Acoran

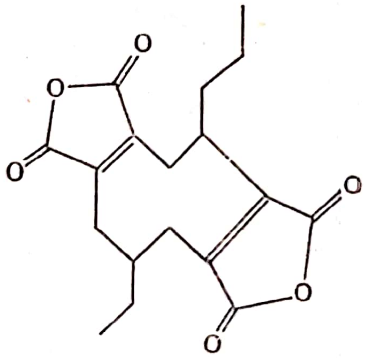
Farnesiferolul A, B și C sînt derivați eterici ai unor sesquiterpenoide biciclice și monociclice (L. Cagliote și colab., 1959).

Din *Penicillium purpurogenum* și din *Byssochlamys fulva* au fost izolate anhidride de acizi ce pot fi considerate ca derivînd de la sesquiterpeni cu ciclul format din nouă atomi de carbon. Acestor anhidride, cu denumirea de acid glaucanic, acid glauconic și acid bissochlanic, li s-au atribuit următoarele structuri (J. E. Baldwin și colab., 1962; G. Ferguson și colab., 1962; J. C. Paul și colab., (1963)



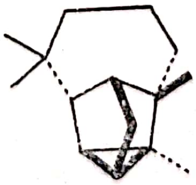
Acid glaucanic, R=H

Acid glauconic, R=OH



Acid bissochlanic

Recent a fost izolat din uleiul eteric de *Pinus longifolia* primul sesquiterpen tetraciclic, numit **longiciclenă**, p.f. 82 °C/2 mm, $[\alpha]_D + 33{,}6°$ (R. Nayak și S. Dev, 1963)

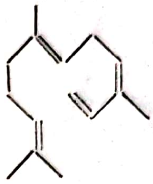
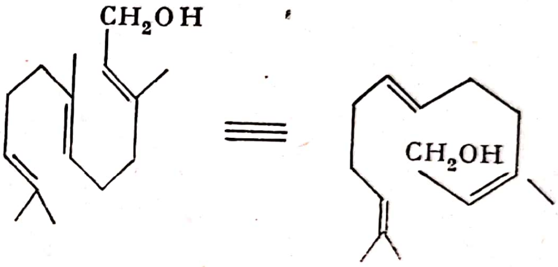
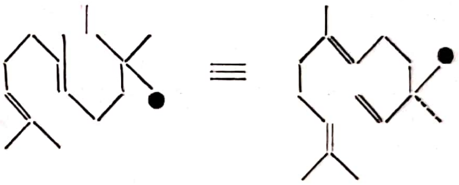
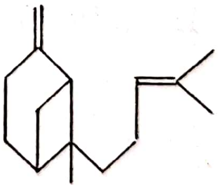
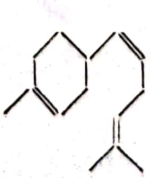
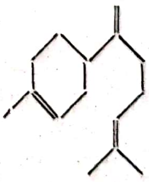
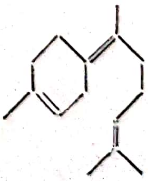


Longiciclenă

Sesquiterpenoidele se pot separa prin cromatografie de repartiție (J. Runeberg, 1960; E. Enzell, 1961; B. Wickberg, (1962).

Tabela

Principalele sesquiterpenoide

Denumirea	Formula
Sesquiterpeni aciclici β-Farnesen	
Sesquiterpenoide oxigenate aciclice Farnesol	
Nerolidol (Peruviol, Melaleucol)	
Sesquiterpeni monociclici β-Bergamotenă	
Bisabolen (Limen) (α, β, γ)	 α  β  γ

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.f. 129–133°C	ulei eteric de *Humulus lupulus*; lemnul de *Fokienia hodginsii*	F. Šorm și colab. (1949); L. Dolejš și V. Herout (1961)
p.f.$_{10}$ 160 °C d_{20} 0,8846 n_D^{20} 1,4877	ulei eteric din frunze și flori de *Gramineae, Leguminosae, Rutaceae, Malvaceae* și alte familii de plante	M. Kerschbaum (1913); E. Guenther (1949); A. J. Birch și colab. (1954)
p.f. 276–277°C d_{22} 0,8778 n_D^{22} 1,4786 $[\alpha]_D + 13°36'$	ulei eteric de *Myroxylon balsamum* și *Dalbergia parviflora, Amomum xanthioides, Citrus bigaradia*; lemnul de *Fokienia hodginsii*	T. G. H. Jones și J. M. Harvey (1937); J. R. Naves (1947/48); H. H. G. Mc Kern și colab. (1956); P. Vlad și M. Souček (1962); L. Dolejš și V. Herout (1961)
p.f.$_1$ 120–130 °C $[\alpha]_D + 36{,}8°$ n_D^{27} 1,4949 d_4^{27} 0,8841	*Valeriana wallichi*	K. S. Kulkarni și colab. (1963)
p.f. 261–262°C d_{15} 0,8759 n_D^{20} 1,4901 $[\alpha]_D$ −41,3 °	ulei eteric de *Citrus* dif. specii, *Commiphora erythraea, Daucus carota* și multe alte uleiuri eterice	W. Tucholka (1897); L. Ruzicka și colab. (1925, 1929, 1930); F. Šorm și colab. (1952/53); Y. R. Naves (1954); R. Salques (1955)

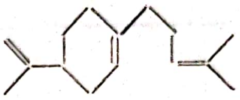
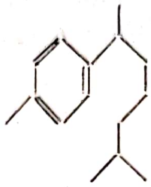
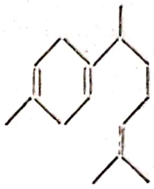
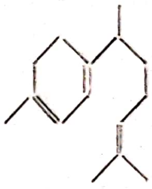
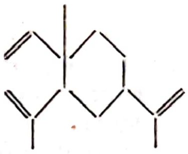
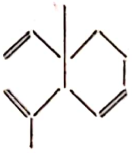
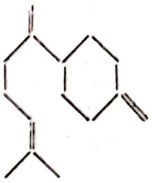
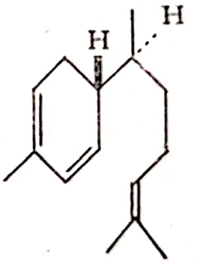
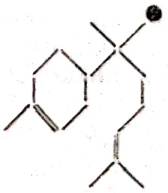
Denumirea	Formula
Ciclo-izopropenmirceen	
Curcumen, α, β şi γ	 α  β  γ
β-Elemen	
Geijeren	
Izobisabolen	
Zingiberen	
Sesquiterpenoide oxigenate mono-ciclice *Alcooli* Bisabol (—) şi (+)	 (—) (+)

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.f. 242—244°C $[\alpha]_D^{20}$ — 10,59°	ulei eteric din rădăcinile de *Curcuma magna* și *domestica*	A. Guttenberg (1927); H. Dieterle și Ph. Kaiser (1932)
β p.f.$_{19}$ 142°C $[\alpha]_D$ — 37,5° γ p.f.$_3$ 94°C $[\alpha]_D$+31,78°	ulei eteric de *Curcuma aromatica*, *Libocedrus* sp., *Nectandra elaiophora*	J. L. Simonsen și B. S. Rao (1928); R. D. Batt și colab. (1949); F. Šorm (1954); Y. R. Naves (1952)
p.f. 113—114°C $[\alpha]_D^{20}$ — 16,9°	ulei eteric de *Acorus calamus* și de *Juniperus communis*	V. Sykora și colab. (1956)
p.f.$_{14}$ 81—82 °C n_D^{23} 1,4910	ulei eteric de *Geijera parviflora*	A. N. Penfold și colab. (1930—1932); M. D. Sutherland (1959, 1964), A. J. Birch și colab. (1961)
p.f.$_8$ 99—102 °C n_D^{26} 1,4966 d_4^{24} 0,8859	ulei eteric de *Vetiveria zizanioides*	P.S. Kalsi și colab. (1962)
p.f.$_{17}$ 137—139°C d_{16} 0,8733 n_D^{16} 1,4984 $[\alpha]_D$ — 69°... —73°	ulei eteric de *Zingiber officinale* și *Curcuma zedoaria*	Tresh (1882); L. Ruzicka și van Veen (1929); D. Arigoni și O. Jeger (1954)
p.f.$_{12}$ 155—157 °C $[\alpha]_D^{20}$ — 55,7° $[\alpha]_D^{20}$ + 51,7°	ulei eteric din lemn de *Myrocarpus* sp., *Matricaria chamomilla*	Y. R. Naves (1947); F. Šorm și colab. (1953)

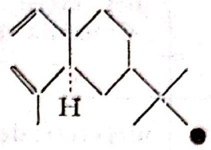
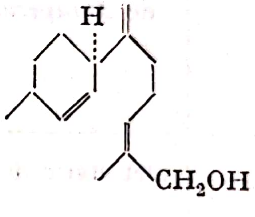
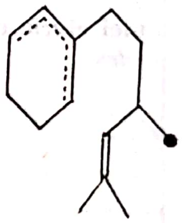
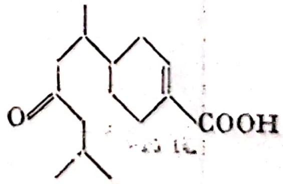
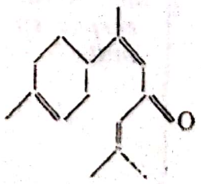
Denumirea	Formula
Elemol	
Fochienol	Izomer cu elemol
Lanceol	
Turmerol	
Cetone și acizi Acid todomatuic	
α-Atlantonă	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 52,5—53°C d_{18} 0,9345 n_D^{18} 1,4980 $[\alpha]_D$ — 9,6° (benzen)	ulei eteric din rășina de *Canarium luzonicum* și ulei de citronel de Java	F. W. Semmler și K. E. Spornitz (1913); L. Ruzicka și M. Pfeiffer (1926); V. Sykora și colab. (1954/55)
	ulei eteric de *Fokiena hodginsii*	G. Klein (1932)
p.f.$_{17}$ 175—176 °C $[\alpha]_{5461}$—77,4°	ulei eteric de *Santalum lanceolatum* și *Osyris tenuifolia*	A. R. Penfold (1928); A. E. Bradfield și colab. (1936); Y. R. Naves (1954)
p.f. 285—290 °C d_{17} 0,9016 $[\alpha]_D$+ 33,5°	ulei eteric de *Curcuma aromatica*	A. Bömer (1933)
p.t. 58,5 °C $[\alpha]_D^{32,5}$ + 85,84°	*Abies sachalinensis*	M. Nakazaki și S. Isoe (1963)
p.f.$_1$ 121—123°C	ulei eteric de *Cedrus atlantica* și *Curcuma aromatica* (urme)	A. St. Pfau (1932); H. Rupe și colab. (1934); P. Rovesti (1950)

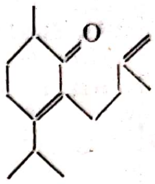
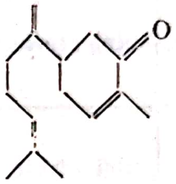
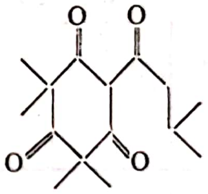
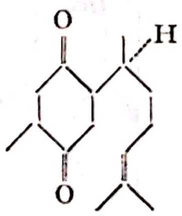
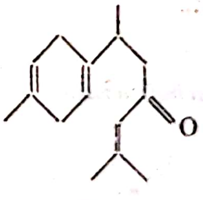
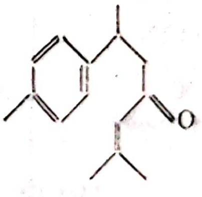
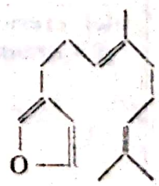
Denumirea	Formula
Calaconă	
Criptomerionă	
Leptospermonă	
Perezonă (acid pipitzahoinic)	
Turmeronă (I) și arturmeronă (II)	 (I)  (II)
Furanoderivați	
Dendrolasină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
n_D^{20} 1,5170 d_{20} 0,9569 $[\alpha]_D^{20}$ + 0,9°	*Acorus calamus*	F. Šorm şi colab. (1961)
n_D^{26} 1,5050 d_{26} 0,954 $[\alpha]_D$ − 38° (cloroform)	Lemnul de *Cryptomeria japonica*	Sh. Nagahama (1964)
p.f.$_{10}$ 146 °C	ulei eteric de *Leptospermum citratum, flavescens* şi *scoparium*	A. R. Penfold (1922); W. F. Short (1926); L. H. Briggs şi colab. (1938, 1945, 1948)
p.t. 102—104°C $[\alpha]_D^{20}$ − 17° (eter)	ulei eteric de *Perezia adnata* (*Trixis pipizuahuac*)	F. Kögl şi A. G. Boer (1935)
p.f.$_1$ 114—117 °C $[\alpha]_D$ + 83,8°	ulei eteric de *Curcuma longa* şi *Nectandra elaiophora*	A. St. Pfau şi colab. (1932, 1934); H. Rupe şi colab. (1934); Y. R. Naves (1952)
ulei	*Lasius (Dendrolasius) fulginosus*	A. Quilico şi colab. (1957); Y. Hirose şi colab. (1961)

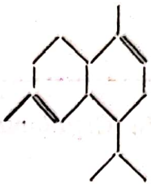
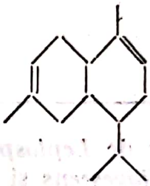
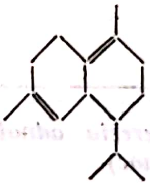
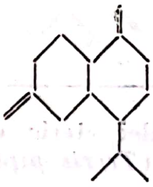
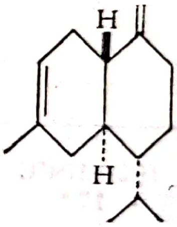
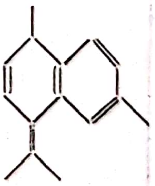
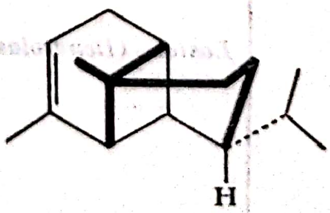
Denumirea	Formula
Sesquiterpenoide biciclice şi triciclice *De tipul cadalinei* *Sesquiterpeni* (+), (−)-Cadinen α, β, δ, ε, γ_2	 α amestec (+) (α şi β)  β (−) (α şi β)  δ  ε  2
Calamen	structură cadalinică cu 2 duble legături dar poziţia dublelor legături nesigură
Calamenen	
Copaen	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.f.274–275 °C d_{20} 0,9189 n_D^{20} 1,5079 $[\alpha]_D + 48{,}7°$ $[\alpha]_D - 125{,}2°$ γ_2 p.f.$_3$ 115 °C $[\alpha]_D^{26} - 40°$	uleiuri eterice de *Cedrus atlantica* şi alte *Pinaceae*, de *Piper cubeba* şi alte *Piperaceae*, de *Leguminosae*, *Lauraceae*, *Rutaceae*, *Labiatae* şi altele	E. Soubeiran şi H. Capitaine (1840); L. Ruzicka şi M. Stoll (1924); S. Dey şi P. C. Guha (1950); F. Šorm şi colab. (1953); V. Herout şi colab. (1953, 1955); C. C. Kartha şi colab. (1963)
p.f.$_{14}$ 127–130 °C d_{15} 0,9231 n_D^{19} 1,5023	ulei eteric de *Acorus calamus*	L. Ruzicka şi colab. (1922); F. Šorm şi M. Holub (1948)
p.f.$_{13}$ 126 °C d_{20} 0,9268 n_D^{20} 1,5149	ulei eteric de *Acorus calamus*	F. Šorm şi M. Holub (1953)
p.f. 246–251°C $[\alpha]_D - 13$ °(?)	ulei eteric de *Cedrela tooma*, *Hardwickia mannii*, *Sindora wallichii*, *Orthodon methylisoeugenoliferum*	G. G. Henderson şi colab. (1926); Y. Huzita (1942); Y. Fujita (1947); L. H. Briggs şi colab. (1948); V. H. Kapadia şi colab. 1963; G. Büchi şi S. H. Feaiheller (1963)

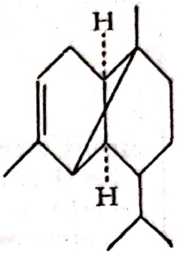
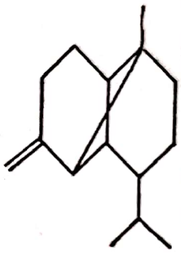
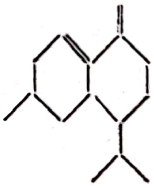
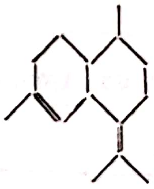
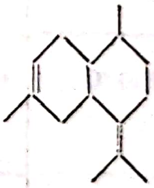
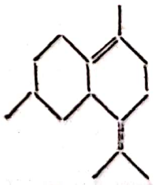
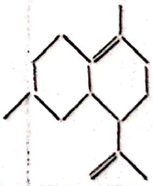
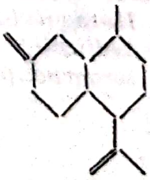
Denumirea	Formula
Ilangen	
β-Ilangen	
Izo-ε-cadinen	
Kiganen	 sau 
Metrosideren (I şi II)	 I  II
Sesquibenihen (+) şi (–)	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
d_{D}^{24} 0,9101 n_{D}^{20} 1,4905	ulei eteric de *Citrus* sp.; ulei de cubeb; fructele de *Schizandra chinensis*	F. Šorm şi colab. (1958–1960); O. Motl şi colab. (1963); G. L. K. Hunter şi W. B. Brogden (1964)
p.f.$_{10}$ 121–122°C	ulei eteric din portocale de Valencia	G. L. K. Hunter şi W. B. Brogden (1964)
	ulei eteric din fructele de *Piper cubeba*	R. K. Razdan şi S. C. Bhattacharyya (1953)
p.f.$_{4,5}$ 108–114 °C $[\alpha]_{D}$ – 22,4°	ulei eteric de *Cryptomeria japonica*	S. Kimura şi S. Mizoshita (1933)
p.f.$_{4}$ 100 °C $[\alpha]_{D}^{20}$ – 2,0° (I) – 8,0° (II)	ulei eteric de *Metrosideros umbellata* şi *Dacrydium biforme*	R. E. Corbett şi W. G. Hanger (1954)
p.f.$_{10}$ 130–131 °C $[\alpha]_{D}^{21}$ + 40,34° (d)	ulei eteric de *Chamaecyparis formosensis*	K. Kafuko şi N. Ichikawa (1934); Sh. Katsura (1947)

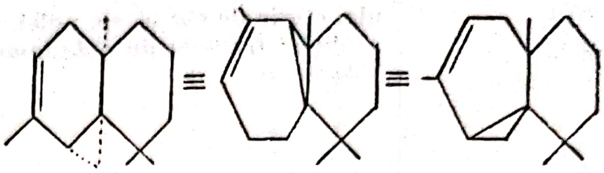
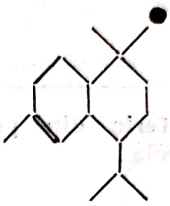
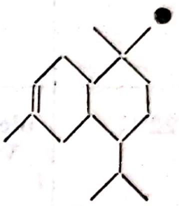
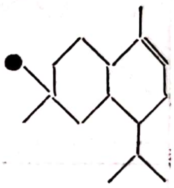
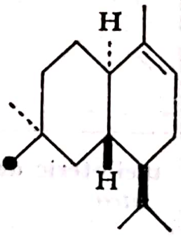
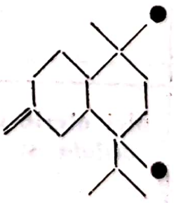
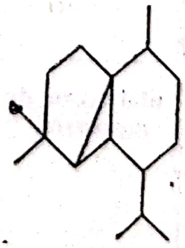
Denumirea	Formula
Tujopsen (vidren)	
Alcooli (+),(−)-Cadinol, α, β, γ	 α  β (+) α  γ (−) α
δ-Cadinol (albicaulol, toreiol)	
Calamendiol	
Cubeb-camfor	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{12}$ 121–122°C n_D^{25} 1,5015 $[\alpha]_D^{20}$ – 79,7°	ulei eteric din lemnul multor *Cupressineae*	I. Kawamura (1930); H. Erdtman și T. Norin (1959/60); St. Forsen și T. Norin (1961); H. Kobayashi și colab. (1961); T. Norin (1963)
p.t.74–74,5°C d_{14} 0,9665 n_D^{14} 1,5054 $[\alpha]_D$ + 7,7° $[\alpha]_D$ – 54°	ulei eteric de *Chamaecyparis* dif. specii, *Piper lowong*, *Cedrela tooma*, *Ferula galbaniflua*, *Cymbopogon nordus*, și alte uleiuri eterice	H. v. Soden (1900); F. W. Semmler și K. G. Jonas (1914); L. Ruzicka și M. Stoll (1924); Y. R. Naves (1948); M. D. Soffer și colab. (1959); R. R. Smolders și colab. (1962);
p.t. 138–139°C $[\alpha]_D^{23}$ – 102,3° (etanol)	oleorezine de *Pinus albicaulis* și *armandi*, *Torreya mucifera*	W. G. Dauben și colab. (1961); T. Sakai (1963)
p.t. 168–169°C $[\alpha]_D^{26}$ – 4,4° (etanol)	ulei eteric de *Acorus calamus*	H. v. Soden și W. Rojahn (1901); H. Böhme (1940); W. Treibs (1949)
p.t. 64 °C $[\alpha]_D^{20}$ – 61,6° (cloroform)	ulei eteric din boabele de *Piper cubeba*	F. Šorm și colab. (1960)

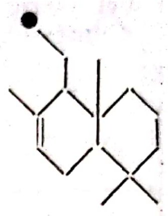
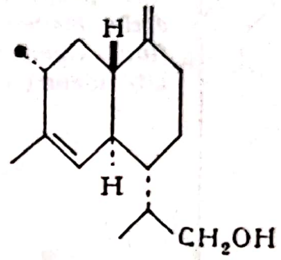
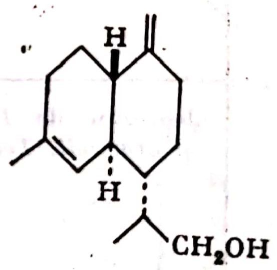
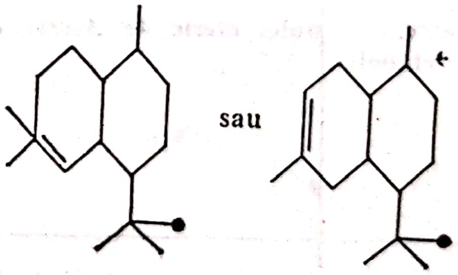
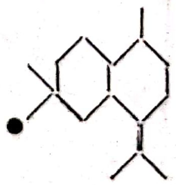
Denumirea	Formula
Drimenol	
Khusinol	
Khusol	
Kiganol	
Torciol	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 98 °C $[\alpha]_D^{25}$ — 19,1° (benzen)	ulei eteric de *Drymis winteri*	C. I. W. Brooks și K. H. Overton (1957)
p.t. 87 °C $[\alpha]_D^{25}$ 174,4°	*Vetiveria zizanioides*	A. A. Rao și colab. (1963)
p.t. 101—102°C $[\alpha]_D^{25}$ — 137°	ulei eteric de *Vetiveria zizanioides*	P. S. Kalsi și colab. (1963)
p.f$_9$. 145—150°C $[\alpha]_D$ — 6,34°	ulei eteric de *Cryptomeria japonica*	S. Kimura și S. Mizoshita (1933)
p.t. 140 °C $[\alpha]_D$ + 107,13°	ulei eteric de *Torreya nucifera*	K. Nishida și H. Uota (1941, 1943)

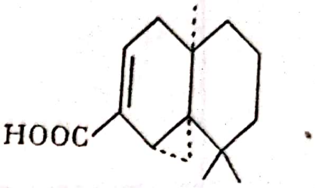
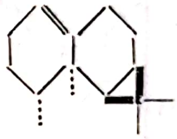
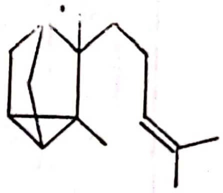
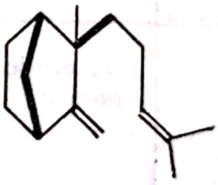
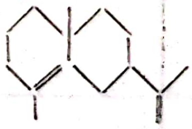
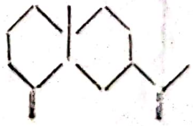
Denumirea	Formula
Acizi Acid hinokiinic (hinokiic, vidrenic)	
De tipul eudalinei *Sesquiterpeni* Calaren (identic cu β-gurjunen)	
α-Santalen	
β-Santalen	
α-Selinen	
β-Selinen	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 166 °C $[\alpha]_D^{20}$ − 90,4 °	ulei eteric din lemnul multor *Cupressineae*	H. Erdtman și T. Norin (1959/60); T. Norin (1961)
p.f.$_{0,1}$ 45−47 °C $[\alpha]_D$ + 58° (etanol)	*Acorus calamus, Nardostachys jatamansi, Dipterocarpus dyeri*	F. Šorm și colab. (1953); G. Büchi și colab. (1962); J. Streith și colab. (1963)
p.f. 252 °C d_{15} 0,9132 n_D^{15} 1,49205 $[\alpha]_D$−3,34°...−15°	ulei eteric din lemnul și rădăcinile de *Santalum album*	H. von Soden și Fr. Müller (1899); F. W. Semmler (1907, 1910); L. Ruzicka și G. Thomann (1935)
p.f.$_7$ 125−126 °C d_{20} 0,8940 n_D^{20} 1,49460 $[\alpha]_D$ − 41,30°	,,	
p.f.$_{11}$ 128−132°C d_{20} 0,9190 n_D 1,50920 $[\alpha]_D$ + 61,36° p.f. 262−269°C d_{18} 0,9170 n_D^{21} 1,4956 $[\alpha]_D$ + 38°	ulei eteric de *Apium graveolens*	F. W. Semmler și F. Risse (1912); L. Ruzicka și colab. (1922/23)

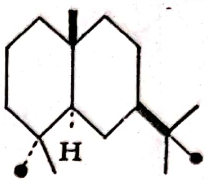
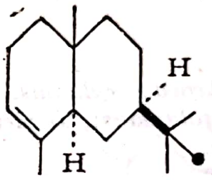
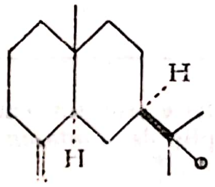
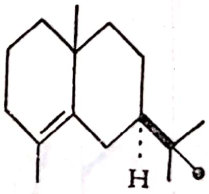
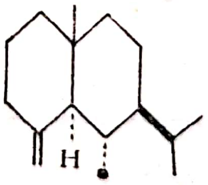
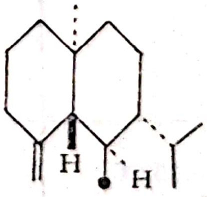
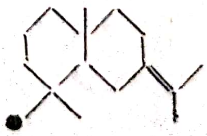
Denumirea	Formula
Alcooli Criptomeridiol	
α-Eudesmol	
β-Eudesmol (selinenol)	 amestec de β cu puțin α
γ-Eudesmol	
Junenol I și levo-junenol II	 I  II
Juniper camfor	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 134,5–135,5°C $[\alpha]_D$ − 33,3° (cloroform)	lemnul de *Cryptomeria japonica*	M. Sumimoto (1963)
p.t. 84 °C d_{20} 0,9884 n_D^{20} 1,516 $[\alpha]_D$ + 31,3°	ulei eteric din frunzele de *Eucalyptus* dif. specii, *Leptospermum flavescens*, *Bacckea* sp., *Balsamorrhiza sagittata*; lemnul de *Tokienia hodginsii*	A. R. Penfold (1927, 1929, 1931); L. Ruzicka și colab. (1931, 1942); H. Bruderer și colab. (1956); P. D. Gardner și W. J. Horton (1955); L. Dolejš și V. Herout (1961) P. Rudman (1964).
$[\alpha]_D^{25}$ + 66,7°	ulei eteric de *Callitropis araucarioides*	R. B. Bates și E. K. Hendrickson (1962)
I p.t. 62,5–63°C II p.t. 65 °C $[\alpha]_D$ − 57°	ulei eteric de *Veliveria zizanioides*	F. Šorm și colab. (1957); S. C. Rao și colab. (1960); A. M. Shaligram și colab. (1962)
p.t. 166,5 °C	ulei eteric de *Juniperus communis*	O. Motl și colab. (1958)

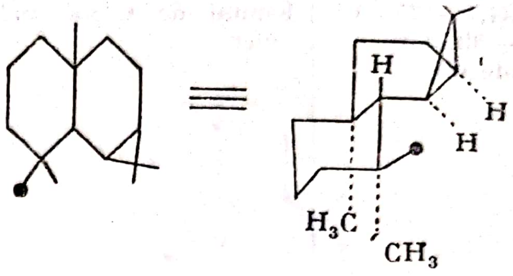
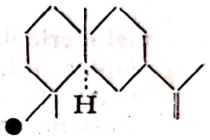
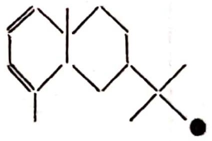
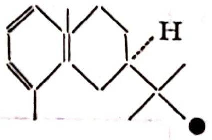
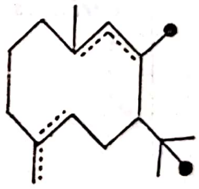
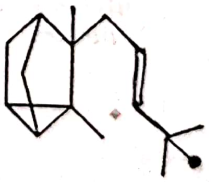
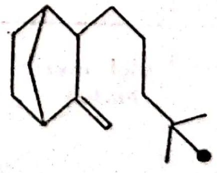
Denumirea	Formula
Maaliol	
Neo-intermedeol	
Occidentalol	
Occidol	
Occidiol	
α-Santalol	
β-Santalol	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t.103–104°C	ulei eteric de *Valeriana officinalis*, rășina de *Canarium simonense*, ulei eteric de *Nardostachys jatamansi*	G. Büche și colab. (1959); R. B. Bates și colab. (1960); Y. R. Naves (1963)
p.f.$_{0,5}$ 85–87 °C $[\alpha]_D^{25}$ + 7,5	*Bothriochloa intermedia*	V. B. Zalkow și colab. (1964)
p.t. 97,5–98,0°C $[\alpha]_D$ + 363,2°	*Thuja occidentalis*	T. Nakatsuka și Y. Hirose (1956); E. v. Rudloff și H. Erdtman (1962); .K. Mislow și A. Moscowitz (1963); G. Brieger (1963)
p.t. 69–70°C $[\alpha]_D$ + 73,4° (cloroform)	ulei eteric de *Thuja occidentalis*	Y. Hirose și T. Nakatsuka (1959); H. Ziffer și colab. (1964)
p.f. 135–140°C	Lemnul de *Thuja occidentalis*	E. v. Rudloff și G. V. Nair (1964)
p.f. 300–301°C d_{15} 0,979 n_D^{19} 1,499 $[\alpha]_D$ + 10,3 ° p.f. 309–310°C d_{15} 0,9729 n_D^{19} 1,5092 $[\alpha]_D$ – 53 °	ulei eteric din lemnul și rădăcinile de *Santalum album* și *cygnorum*	F. W. Semmler (1907, 1908, 1910); A. E. Bradfield și colab. (1935); B. S. Rao și colab. (1924, 1939); P. C. Guha și S. C. Bhattacharyya (1940); C. Scholtens (1953)

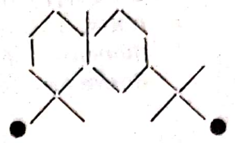
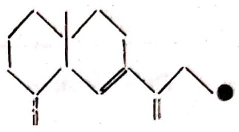
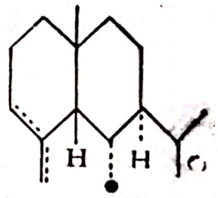
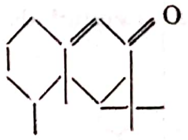
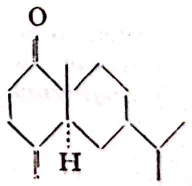
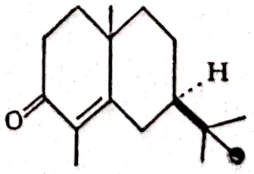
Denumirea	Formula
Selina-4,7-diol	
Sesquibenihiol	
Verbesinol	
Cetone, ceto-alcooli şi ceto-aldehide Aristolonă	
Canaronă	
Carisonă	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 137,5°C	lemnul de *Fokienia hodginsii*	L. Dolejš şi V. Herout (1961)
p.f.$_3$ 137°C $[\alpha]_D$ + 8,84 °	ulei eteric din rădăcinile de *Chamaecyparis formosensis*	Sh. Katsura (1947)
p.f.$_2$ 82—83°C	rădăcinile de *Verbesina virginica*	P. D. Gardner şi colab. (1961)
p.t. 100—101°C $[\alpha]_D^{12}$ — 339,4°	rădăcinile de *Aristolochia debilis*	T. Kariyone şi Sh. Naito (1956); S. Furukawa şi colab. (1961)
p.f.$_1$ 120—125 °C n_D^{28} 1,5020 d^{29} 0,9819 $[\alpha]_D$ + 34,78°	răşina dammar din *Canarium strictum*	A. D. Wagh şi colab. (1964)
p.t. 78—79 °C $[\alpha]_D^{19}$ + 136,6 ° (cloroform)	ulei eteric din rădăcinile de *Carissa lanceolata*	D.A.R. Barton şi E. J. Tarlton (1954, 1956); K. Mohr şi colab. (1954); W. A. Ayer şi W. I. Taylor (1955)

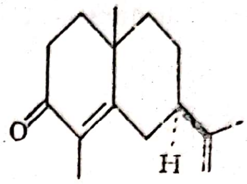
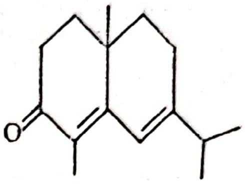
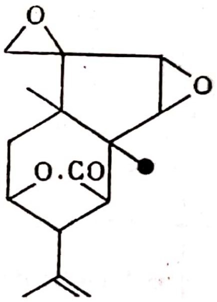
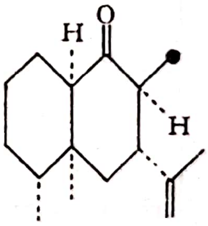
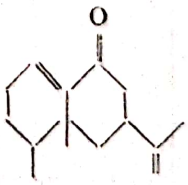
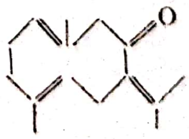
Denumirea	Formula
(+)-α-Ciperonă	
β-Ciperonă	
Coriamitrină (principiu toxic)	
Dihidrohidroxi-eremofilonă	
Eremofilonă	
Germacronă (mai de mult germacrol)	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
$\alpha \begin{cases} \text{p.f.}_{20}\ 177^\circ\text{C} \\ [\alpha]_{5461} + 138^\circ \end{cases}$	ulei eteric din tubercule de *Cyperus rotundus* și *scariosus*	Bradfield și colab. (1936/37); P. A. Plattner și colab. (1947); Mc Quillin (1955); Y. R. Naves (1954)
	Coriaria japonica	T. Kariyone și T. Okuda (1953); T. Okuda și T. Yoshida (1964)
p.t. 102—103°C $[\alpha]_D$ + 90,6° (cloroform)	ulei eteric din lemnul de *Eremophila mitchelli* și *Santalum preissianum*	A. E. Bradfield și colab. (1932); A. E. Gillam și colab. (1941); H. H. G. Mc Kern și colab. (1956); D. F. Grant și D. Rogers (1956)
p.t. 42—43°C $[\alpha]_D$ — 171,6° (etanol)	ulei eteric din lemnul de *Eremophila mitchelli*	A. E. Bradfield și colab. (1932, 1934, 1938); A. E. Gillam și colab. (1941)
p.t. 55—57 °C	ulei eteric de *Geranium macrorrhizum*	W. Treibs (1952); J. Ognjanov și colab. (1957, 1959)

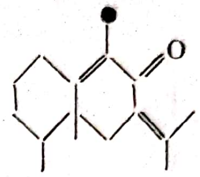
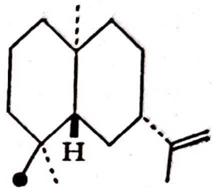
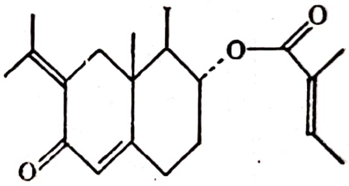
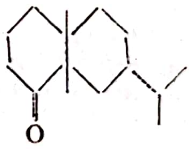
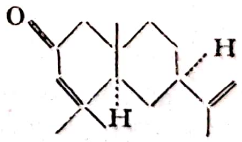
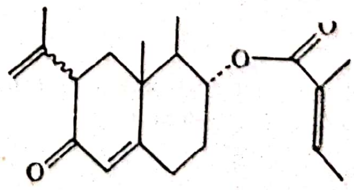
Denumirea	Formula
Hidroxieremofilonă	
Intermedol	
Izopetasină	
Jatamansonă (valeranonă)	
Nootcatonă	
Petasină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 66–67 °C $[\alpha]_D$ + 140,5° (cloroform)	ulei eteric de *Geranium macrorrhizum*	A. E. Bradfield şi colab. (1932, 1934); A. E. Gillam şi colab. (1941)
p.t. 47–48 °C $[\alpha]_D^{25}$ + 10,7°	ulei eteric de *Bothriochloa intermedia*	L. H. Zalkow şi colab. (1963)
p.t. 96–98 °C	*Petasites hybridus*	A. Aebi şi colab. (1958)
p.t. 206–208 °C	*Nardostachys jatamansi*, ulei eteric de *Valeriana officinalis*	A. Stoll şi colab. (1957); T. R. Govindachari şi colab. (1958, 1960, 1961); J. Křepinsky şi colab. (1960, 1962); F. Šorm şi colab. (1962, 1963)
p.t. 36–37°C $[\alpha]_D$ + 195,5°	*Chamaecyparis nootkatensis*	
$[\alpha]_D^{21}$ + 49 ° (cloroform)	*Petasites hybridus*	A. Aebi şi colab. (1955, 1958); D. Herbst şi C. Djerassi (1960)

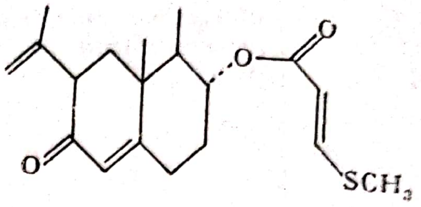
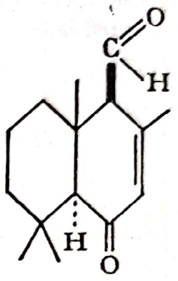
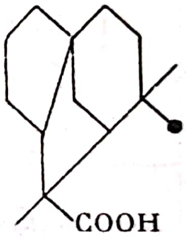
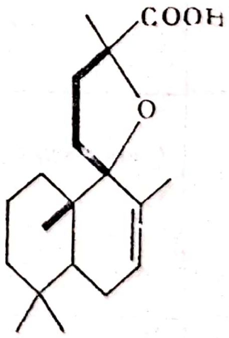
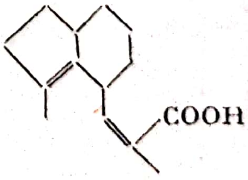
Denumirea	Formula
S-Petasină	
Tadeonal	
Acizi și hidroxiacizi Acid cedrolic	
Acid grindelic	
Acid valerenic (însoțit de acid valerenolic, $C_{15}H_{22}O_3$)	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 134–136°C	rizomii de *Petasites officinalis*	A. Aebi și colab. (1955–1959)
	Polygonum hydropiper	M. Kotake și A. Ohsuka (1962)
p.t. 181–187°C	lemnul de *Juniperus utahensis*	J. Rumberg (1960/61)
p.t. 100–101°C $[\alpha]_D$ +102,2°	*Grindelia squarrosa* și *robusta*	L. Pannizi și colab. (1961); T. Bruun și L. M. Jackman (1962); L. Mangoni și M. Belardini (1962, 1964)
p.t. 140–142°C $[\alpha]_D^{20}$ −120°	rizomii de *Valeriana officinalis*	A. Stoll și E. Seebeck (1957); T. L. Popper și D. Stauflacher (1960)

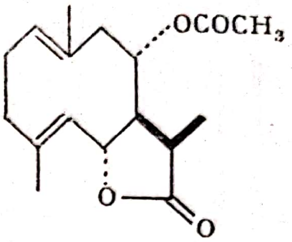
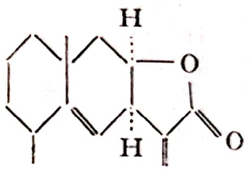
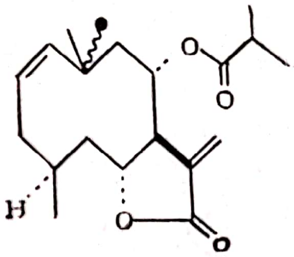
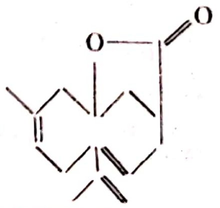
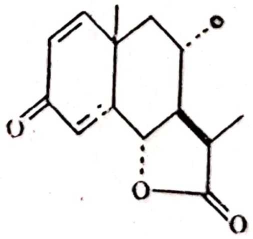
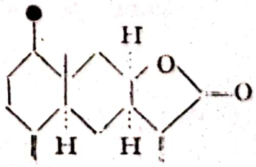
Denumirea	Formula
Lactone şi furanoderivaţi	
Acetilbalchanolidă	
Alantolactonă (helenină)	
Arctiopicrină (ester)	
Aristolactonă	
Artemisină	
Asperilină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 125–126°C $[\alpha]_D^{20}$ + 128,1° (cloroform)	*Achillea millefolium*	J. Hochmannová şi colab. (1961)
p.t. 74–76°C	ulei eteric de *Inula helenium*	C. Gerhardt (1840); K. Fr. W. Hansen (1931, 1933); L. Ruzicka şi colab. (1931, 1933); W. Cocker şi colab. (1962);
p.t. 115°C $[\alpha]_D^{20}$ + 133°	ulei eteric de *Arctium minus*	M. Suchy şi colab. (1959)
p.t. 110–111°C $[\alpha]_D^{20}$ – 156°	*Aristolochia* sp.	L. W. Steele şi colab. (1959); M. Martin-Smith şi colab. (1963)
p.t. 203°C $[\alpha]_D$ – 84,3° (etanol dil.)	ulei eteric de *Artemisia* dif. specii	P. Bertolo (1901); K. Tettweiler şi colab. (1932); D. H. Barton (1950); L. E. J. Corey (1955); W. Cocker şi colab. (1962); A. J. N. Bolt şi colab. 1963
p.t. 151–152°C $[\alpha]_D^{22}$ + 149,6°	*Iva texensis* şi *asperifolia*	W. Herz şi N. Viswanathan (1964)

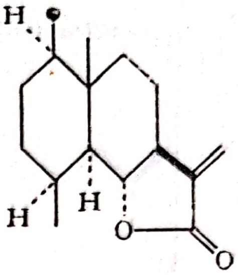
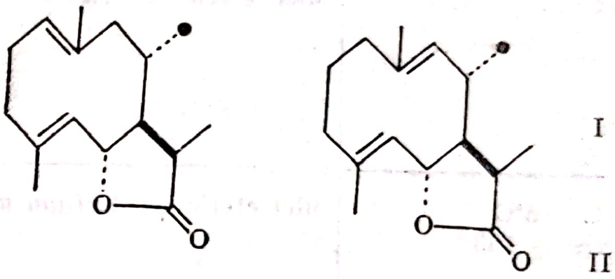
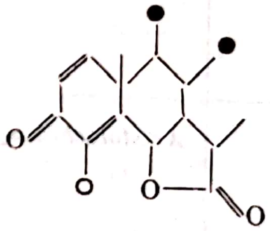
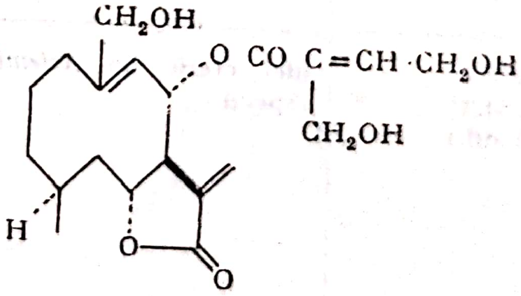
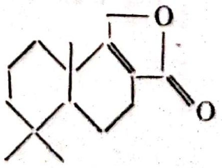
Denumirea	Formula
Balchanină	
Balchanolidă, I și izobalchanolidă	
Cedrină	
Cnicină	
Confertifolină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 142°C $[\alpha]_D^{20}$ + 96,6° (cloroform)	*Artemisia balchanorum*	M. Suchý (1962)
p.t. 150°C $[\alpha]_D^{20}$ + 183° (cloroform) p.t. 133 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 122° (cloroform)	ulei eteric de *Artemisia balchanorum*	F. Šorm și colab. (1961)
p.t. 266°C (desc.)	semințe de *Simaba cedron Planchon*	K. G. Krebs și H. E. Rüber (1960)
p.t. 143°C $[\alpha]_D^{20}$ + 158°	ulei eteric de *Cnicus benedictus* și de *Centaurea stoebe*	F. Korte și G. Bechmann (1958); M. Suchý și colab. (1959/60, 1962)
p.t. 152°C $[\alpha]_D$ +72°	*Drimys confertifolia*	H. H. Appel și colab. (1960)

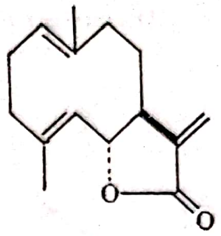
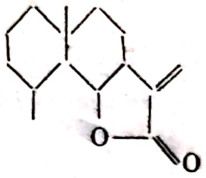
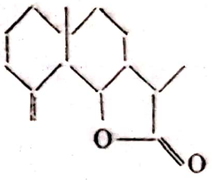
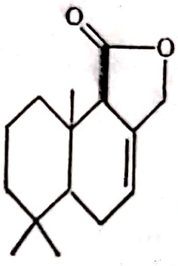
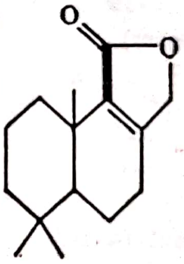
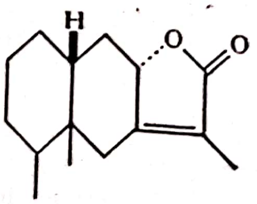
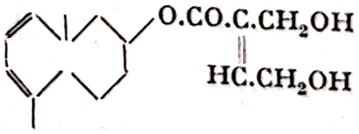
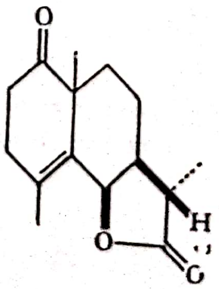
Denumirea	Formula
Costunolidă (Costuslactonă)	
Dihidroizoatlantalactonă	 sau 
Drimenină (I) și izodrimenină (II)	 I  II
Eremofilenolidă	
Eupatoriopicrină	 O.CO.C.CH$_2$OH HC.CH$_2$OH
Finitină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 107°C $[\alpha]_D^{20}$ + 128°	rădăcinile de *Saussurea lappa*, *Artemisia balchanorum*	T. Noguchi (1935); A. S. Rao şi colab. (1959); V. Herout şi F. Šorm (1959)
p.t. 168–174°C	ulei eteric de *Inula helenium*	K. Fr. W. Hansen (1931); L. Ruzicka şi colab. (1933)
I. p.t. 133°C $[\alpha]_D$ – 42° II. p.t. 131–132°C $[\alpha]_D$ + 87°	*Drimys winteri*	H. H. Appel şi colab. (1960)
p.t. 125°C	rizomii de *Petasites officinalis*	F. Šorm şi colab. (1962/1963); C. Djerassi (1963)
p.t. 157–161°C $[\alpha]_D^{20}$ + 95° (cloroform)	*Eupatorium cannabium*	L. Dolejš şi V. Herout (1962)
	ulei eteric de *Artemisia finita*	T. Kawatani şi T. Takeuchi (1954)

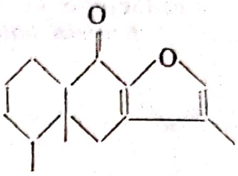
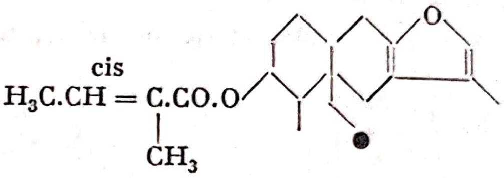
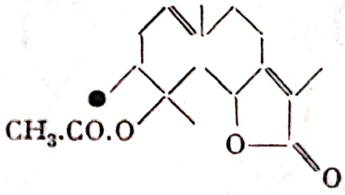
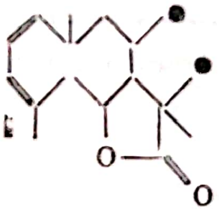
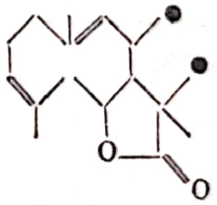
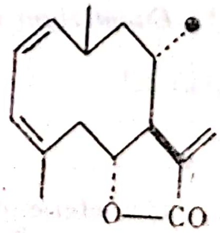
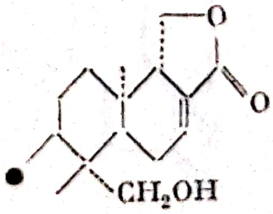
Denumirea	Formula
Furanoerémofilonă	
Furanopetasină	 cis H$_3$C.CH = C.CO.O CH$_3$ (structură probabilă)
Gafrinină	
Hidroxi-balchanolidă	 sau 
Hidroxi-costunolidă	
Iresină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 150°C	rizomii de *Petasites officinalis*	F. Šorm și colab. (1962)
p.t. 113–116,5°C (etanol) $[\alpha]_D^{21}$ – 30,29° (cloroform)	rizomii de *Petasites officinalis*	F. Šorm și colab. (1962)
p.t. 110°C $[\alpha]_D^{28}$ – 16,1°	*Geigeria africana*	J. P. de Villiers (1961)
p.t. 163°C $[\alpha]_D^{20}$ + 105° (etanol)	*Artemisia balchanorum*	F. Šorm și colab. (1961)
acetilderivatul p.t. 98°C $[\alpha]_D^{20}$ – 37,4°	*Artemisia balchanorum*	M. Suchý și colab. (1963)
p.t. 140–142°C $[\alpha]_D^{28}$ + 21°	ulei eteric de *Iresine colosioides*	C. Djerassi și colab. (1954–(1959)

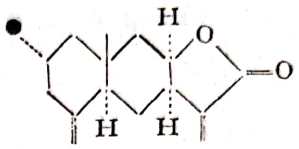
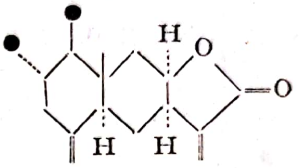
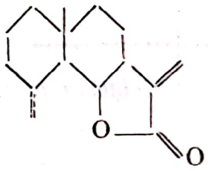
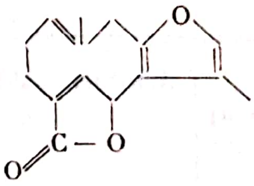
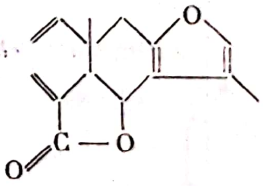
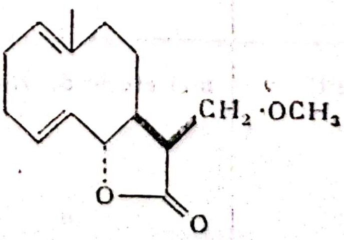
Denumirea	Formula
Ivalină	
Ivasperină	
Izoatlantalactonă	
Linderalactonă	
Izolinderalactonă	
12-Metoxidihidro-costunolid	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 130–132°C $[\alpha]_D^{23}$ + 142° (cloroform)	*Iva microcephala* şi *imbricata*	W. Herz şi G. Högenauer (1962)
p.t. 150–151°C $[\alpha]_D^{23}$ + 140,5°	*Iva texensis* şi *asperifolia*	W. Herz şi N. Viswanathan (1964)
p.t. 115°C	ulei eteric de *Inula helenium*	J. Kallen (1873); L. Ruzicka şi colab. (1931, 1933); K. Fr. W. Hansen (1933)
p.t. 136–138°C $[\alpha]_D$ + 5,2°	rădăcinile de *Lindera strychnifolia*	Ken'ichi Takeda şi colab. (1964)
p.t. 118–121°C $[\alpha]_D$ – 224,7°	rădăcinile de *Lindera strychnifolia*	Ken'ichi Takeda şi colab. (1964)
p.t. 127–128°C $[\alpha]_D$ + 115 ° (cloroform)	rădăcinile de *Costus* (*Saussurea lappa*)	G. H. Kulkarni şi colab. (1961)

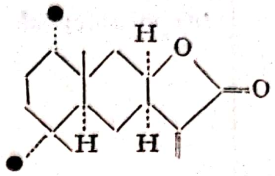
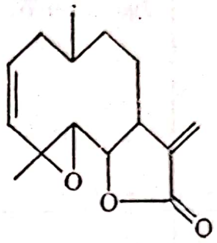
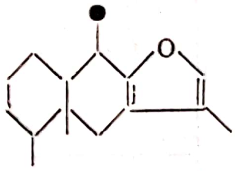
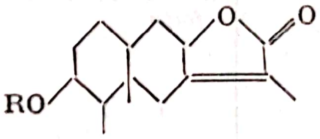
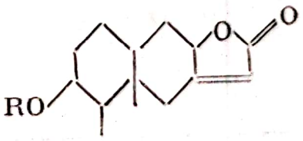
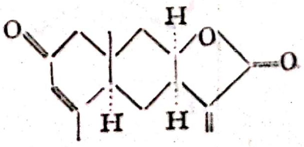
Denumirea	Formula
Microcefalină	
Partenolidă	
Petasalbină	
Petasitolidă A și B	 A $R = CO.\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}{=}CH.CH_3$, cis B $R = CO.\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}{=}CH.CH_3$, trans
S-Petasitolidă A și B	 A $R{=}CO.CH{=}CHSCH_3$, cis B $R{=}CO.CH{=}CHSCH_3$, trans
Pinatifidină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 206—208°C $[\alpha]_{D}^{23} + 75^\circ$	*Iva microcephala*	W. Herz și colab. (1964)
p.t. 115—116°C $[\alpha]_{D}^{20} - 81^\circ$	ulei eteric de *Chrysanthemum parthenium*	V. Herout și colab. (1959)
p.t. 81—82°C $[\alpha]_{D}^{20} - 11{,}2^\circ$ (cloroform)	rizomii de *Petasites albus* și *spurius*	F. Šorm și colab. (1962); L. Novotný și V. Herout (1962)
A p.t. 147°C B p.t. 146°C	rizomii de *Petasites officinalis*	F. Šorm și colab. (1962)
A p.t. 201—203°C $[\alpha]_{D}^{20} - 15{,}3^\circ$ (cloroform) B p.t. 199—200°C $[\alpha]_{D}^{20} - 32{,}9^\circ$	rizomii de *Petasites officinalis*	F. Šorm și colab. (1962)
p.t. 161—164°C	*Helenium pinnatifidum*	W. Herz și colab. (1962)

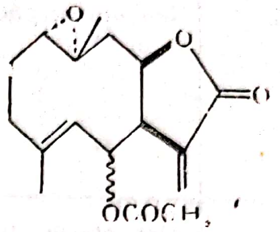
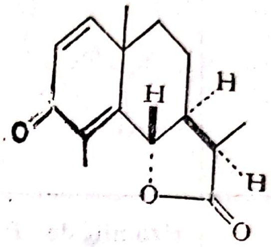
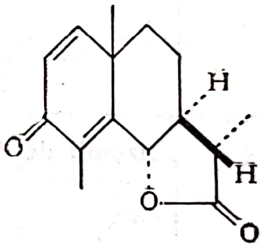
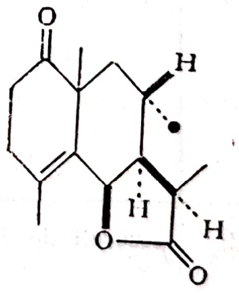
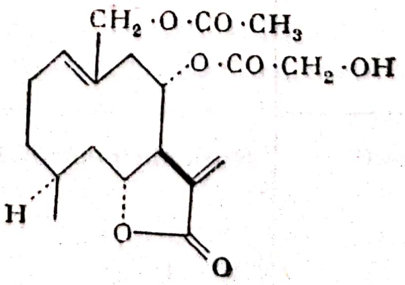
Denumirea	Formula
Piretrosină	
α-Santonină ((—)-santonină)	
β-Santonină	
ψ-Santonină	
Scabiolid	 CH$_2$·O·CO·CH$_3$ O·CO·CH$_2$·OH H O O

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.m. 198–200°C p.t. 360°C $[\alpha]_D^{20}$ − 31°	*Chrysanthemum cinerariaefolium*	D. H. R. Barton și P. de Mayo (1957); D. H. R. Barton și colab. (1960)
p.t. 170°C $[\alpha]_D^{18}$ − 173° (etanol)	ulei eteric din semințele de *Artemisia maritima, cinae* și alte specii	Kahler (1830); R. D. Haworth și colab. (1929); H. Bruderer și colab. (1956); Y. Abe și colab. (1956)
p.t. 216–218°C $[\alpha]_D^{19}$ − 137,2° (cloroform)	ulei eteric de *Artemisia* sp.	G. R. Clemo (1934); T. Kawatani (1954, 1955); Y. Abe (1956)
p.t. 183–184°C $[\alpha]_D^{20}$ − 169° (cloroform)	ulei eteric din *Artemisia* dif. soiuri	G. R. Clemo și W. Cocker (1946); W. Cocker și colab. (1952); W. G. Dauben și colab. (1955/1960)
p.t. 120°C $[\alpha]_D^{20}$ + 101° (cloroform)	*Centaurea scabiosa*	M. Suchý și colab. (1962)

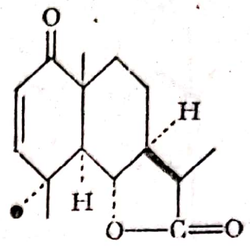
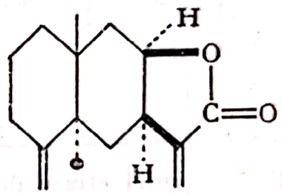
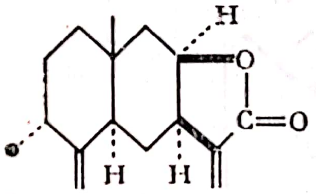
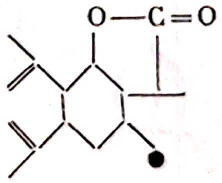
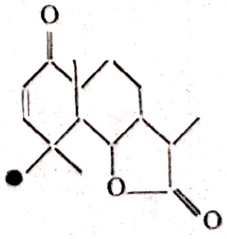
Denumirea	Formula chimică
Tauremisină	
Telekină I	
Telekină II	
Temisină	
Vulgarină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 176—177°C $[\alpha]_D$ + 42,7°	florile de *Artemisia taurica*	K. I. Rybalko și colab. (1960/61)
p.t. 159,5—160°C $[\alpha]_D^{21}$ + 234° (cloroform)	*Telekia speciosa* (*Buphthalum speciosum*)	V. Benesova și V. Herout (1961/62)
p.t. 144,5—145°C $[\alpha]_D^{21}$ + 100,5° (cloroform)	,,	,,
p.t. 228 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 70° (cloroform)	semințe de *Artemisia maritima*	N. Nakamura și colab. (1934); Y. Asahina și colab. (1940/41)
p.t. 174—175°C	*Artemisia vulgaris*	T. A. Geissman și G. A. Ellestad (1962)

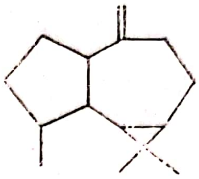
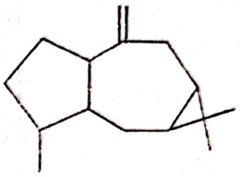
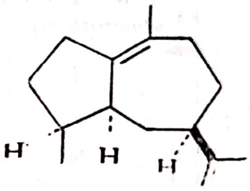
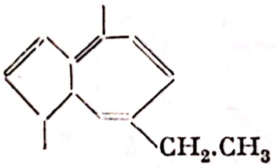
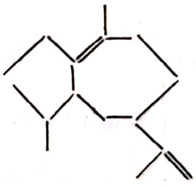
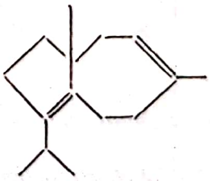
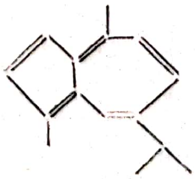
Denumirea	Formula chimică
Sesquiterpenoide azulenice de tipul guajazulenei, vetivazulenei, zierazulenei și chamazulenei *Sesquiterpeni*	
Aromadendrenă și aloaromadendrenă	 sau 
α-Bulnesenă	
Chamazulenogen (Prochamazulenă)	 (formulă probabilă)
α-Chigadmaren	
Daucen	
Guajazulen	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t.$_{10}$ 123–125°C	ulei eteric de *Eucalyptus* sp., *Leptospermum* sp., *Metrosideros scandens*, *Aglaia odoratissima* etc.	H. G. Smith (1902); W. Treibs şi H. M. Berchet (1950); A. J. Birch şi colab. (1953/54); K. K. Baslas (1956); L. Dolejš şi colab. (1960)
	ulei eteric de *Bulnesia sarmienti*	R. B. Bates şi R. C. Slagel (1962)
	ulei eteric din lemnul de *Chenopodium anthelminthicum*	F. Šorm şi colab. (1949–1954)
p.f. 117–119°C $[\alpha]_D^{28}$ – 150°	ulei eteric din lemnul de *Lansium annamalayanum*	A. S. Rao şi colab. (1953)
d_4^{20} 0,9272 n_D^{21} 1,4978 $[\alpha]_D$ + 23,9°	ulei eteric de *Daucus carota*	G. V. Pigulevski şi V. I. Kovaleva (1961)
p.f.$_{12}$ 167–168°C p.t. 31,5°C (din etanol)	ulei eteric de *Dipterocarpus* sp., *Eucalyptus globulus*	F. W. Semmler şi W. Jakubowicz (1914); L. Ruzicka şi colab. (1926, 1931); Pl. A. Plattner şi colab. (1940, 1949); M. Miyazaki şi colab. (1956)

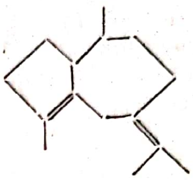
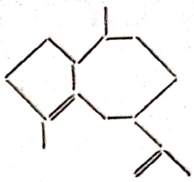
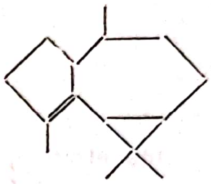
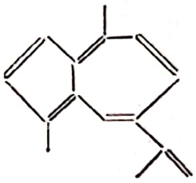
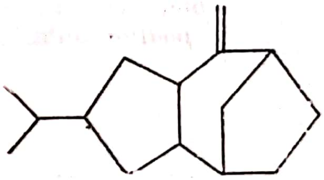
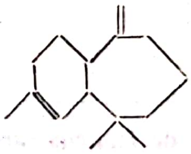
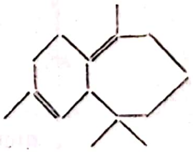
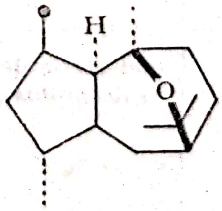
Denumirea	Formula
δ-Guajen (I şi II)	 I  II
α-Gurjenen (α- gurjunen)	
Lactarazulenă	
Triciclovetivenă	
Sesquiterpeni înrudiţi cu cei azulenici	
α şi β Himachalen	 α  β
Alcooli	
Alcool kesilic	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{11}$ 128°C $[\alpha]_D^{20} + 8,3°$	ulei eteric de *Pogostemon patchouly*	F. Šorm și colab. (1951, 1953)
p.f.$_{10}$ 114–116°C d_{20} 0,918 n_D 1,5010 $[\alpha]_D - 95°$	ulei eteric din balsamul de *Dipterocarpus* dif. specii	A. St. Pfau și Pl. Plattner (1936); W. Treibs și D. Merkel (1958); J. Streith și colab. (1962)
	ulei eteric de *Lactarius deliciosus*	F. Šorm și colab. (1954); P. A. Plattner și colab. (1954); Heilbronner și Schmid (1954)
p.f. 81–82°C $[\alpha]_D^{20} + 13,11°$	ulei eteric de *Vetiveria zizanioides*	G. Chiurdoglu și P. Tullen (1956)
p.f.$_{10}$ 124°C n_D^{27} 1,507 p.f. 132°C n_D^{27} 1,513	ulei eteric de *Cedrus deodara atlantica* și *libani*	G. S. K. Rao și colab. (1952); J. B. Bredenberg și H. Erdtmann (1961); S. Dev și colab. (1962)
p.t. 85 °C $[\alpha]_D^{20} - 45°$ (etanol)	ulei eteric din rădăcinile de *Valeriana officinalis* var. *angustifolia* și *V. japonica*	Y. Asahina și colab. (1924, 1929); C. Uketa (1944); W. Treibs (1952); P. de Mayo (1957); H. Hikino și colab. (1963)

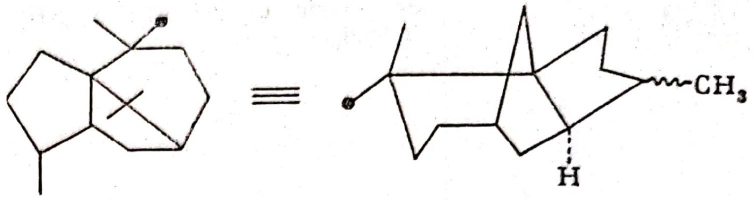
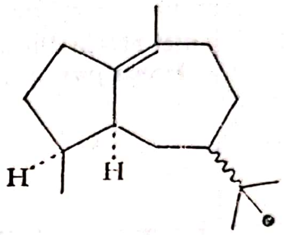
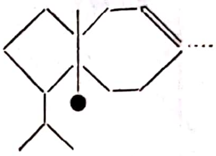
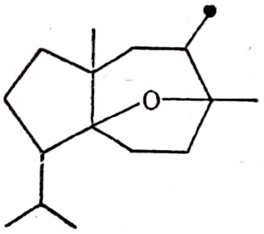
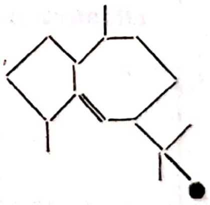
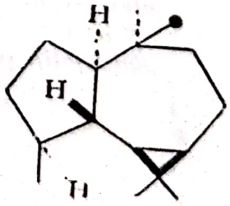
Denumirea	Formula
Alcool pateiulic (patchulic)	
Bulnesol	
Carotol	
Daucol	 (structură probabilă)
Galbanol	
Globulol	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 56 °C $[\alpha]_D$ — 97,42° (cloroform) —124,5° (etanol)	ulei eteric din frunzele de *Pogostemon patchouly*	H. Gal (1869); Y. R. Naves şi colab. (1943); W. Treibs (1949); G. Büchi şi R. E. Erickson (1956)
p.t. 68—69°C $[\alpha]_D^{20}$ + 3,8° (etanol)	*Bulsenia sarmienti*	L. Dolejš şi colab. (1960)
p.f.$_{1,5}$ 109 °C d_{20} 0,9653 n_D^{20} 1,4892 $[\alpha]_D^{20}$ + 21,13°	ulei eteric din seminţele de *Daucus carota*	F. Šorm şi L. Urbanek (1948/ /49); V. Sykora şi colab. (1959); G. Chiurdoglu şi M. Descamps (1960); L. H. Zalkow şi colab. (1961); M. Souček (1962); J. Levisalles şi H. Rudler, (1964)
p.t. 118 °C	,,	V. Sykora şi colab. (1959); L. H. Zalkow şi colab. (1961)
p.f.$_9$ 142°C d^{20} 0,9466 n_D^{20} 1,4921 $[\alpha]_D^{20}$ + 2,5° (acetonă)	latexul (galbanum) de *Ferula* sp.	M. Wichtl (1963)
p.t. 88,5 °C $[\alpha]_D$ — 35,3° (cloroform)	ulei eteric de *Eucalyptus globulus*	L. Ruzicka şi colab. (1923); A. Blumann şi colab. (1954); L. Dolejš şi colab. (1960)

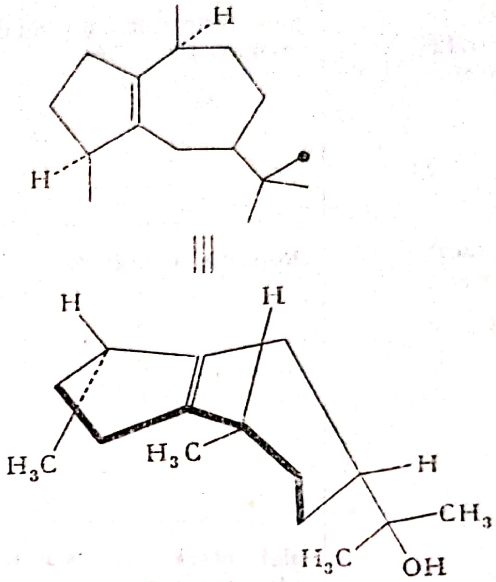
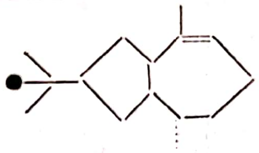
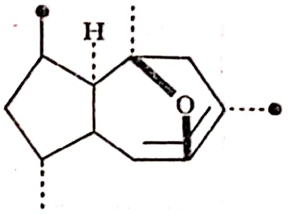
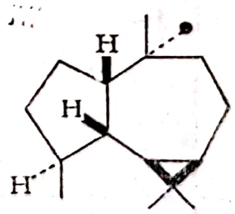
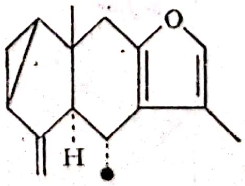
Denumirea	Formula
Guajol (Champacol)	
Hinesol	
Kesoglicol	
Ledol	
Linderen	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 91 °C p.f. 288 °C d_{20} 0,9714 n_D^{20} 1,5100 $[\alpha]_D^{20}$ − 29,8 °	ulei eteric din lemnul de *Bulnesia sarmiente* și de *Guajacum officinale* și de cîteva *Pinaceae*	O. Wallach și F. E. Tuttle (1894); A. Gandurin (1908); L. Ruzicka și A. I. Haagen-Smit (1931); Pl. A. Plattner și colab. (1940/41); V. M. Trikojus și D. E. Whitt (1935); H. H. G. Mc Kern și colab. (1955); E. J. Eisenbaum și colab. (1960); H. Minato (1962)
p.t. 56—58 °C $[\alpha]_D^{20}$ − 47,8°	uleiul eteric chinezesc „Atractylis concret" din *Atractylodes lancea*	I. Yosioka și colab. (1959); F. Šorm și colab. (1961); W. Z. Chow și colab. (1962)
p.t. 128 °C 58—59° (+1H_2O) $[\alpha]_D^{18}$ − 19,3°	ulei eteric din rădăcinile de *Valeriana officinalis*	Y. Asahina și S. Nakanishi (1929); T. Uketa (1944); W. Treibs (1950); P. de Mayo (1957); H. Hikino și colab. (1963)
p.t. 104—105°C $[\alpha]_D^{20}$ + 28° (cloroform)	ulei eteric din frunzele de *Eriostemon myoporoides* și de *Ledum palustre*	G. Komppa (1905, 1933); N. P. Kirjalov (1948—1954); Cole (1954); F. N. Lahey și J. A. Lamberton (1956); L. Dolejš și colab. (1959/60)
p.t. 145 °C	ulei eteric de *Linderia strychnifolia*	H. Kondo și colab. (1926, 1940); K. Tokeda și colab. (1952, 1955, 1964)

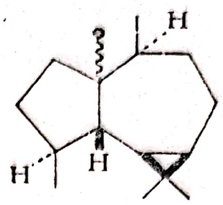
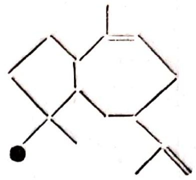
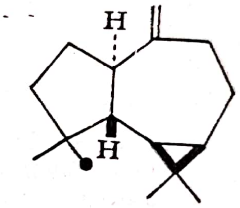
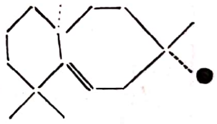
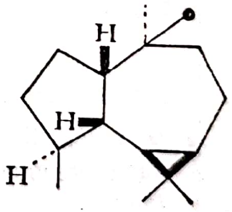
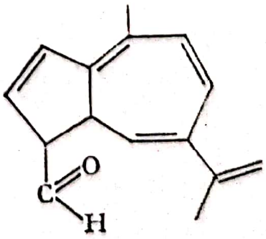
Denumirea	Formula
Palustrol	
Parteniol	
Spatulenol	
Vidrol	
Viridiflorol	
Aldehide Lactaroviolină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
n_D^{20} 1,4879 d_4^{20} 0,9541 $[\alpha]_D^{20}$ − 17,4°	însoțește ledolul; *Baccharis genistelloides*	N. P. Kiryalov (1955); G. Büchi și colab. (1959); L. Dolejš și colab. (1960)
p.t. 127—128 °C	ulei eteric de *Parthenium argentatum*	P. Alexander (1911); A. J. Haagen-Smit și C. T. D. Fong (1948); E. D. Walter (1944)
3,5-Dinitrobenzoat, p.t. 148°C $[\alpha]_D$ + 56°	ulei eteric de *Eucalyptus spathulata*	R. C. Bowyer și P. R. Jefferies (1963)
p.t. 98°C $[\alpha]_D$ + 105°	*Viddringtonia* sp., *Thujopsis dolabrata*	H. Erdtmann și B. R. Thomas (1957); T. Nozoe și colab. (1958); S. Ito și colab. (1961); C. Enzell (1961/62)
p.t. 71 °C	*Melaleuca viridiflora*, *Juniperus oxycedrus*	J. B. Davenport și colab. (1949); E. Guenther (1950); R. O. Hellyer și H. H. Mc Kern (1956); F. Šorm și colab. (1961)
p.t. 35 °C	ulei eteric de *Lactarius deliciosus*	H. Willstaedt (1935); P. Karrer și colab. (1945); Pl. A. Plattner și colab. (1945, 1954); F. Šorm și colab. (1955)

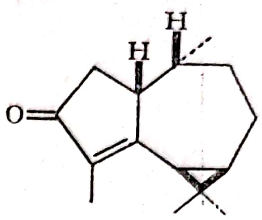
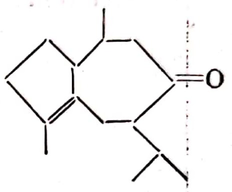
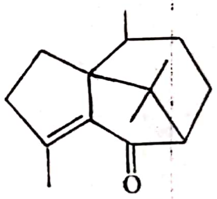
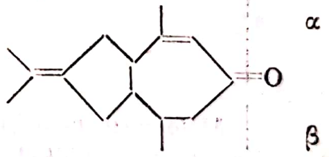
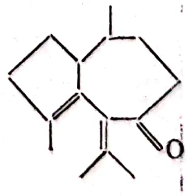
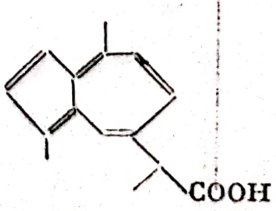
Denumirea	Formula
Cetone Ciclocolorenonă	
Germacrol-cetonă	
Patchulenonă	
β-Vetivonă (α şi β, stereo-izomeri)	
Zieronă	
Acizi Acid chamazulencarboxilic	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăti fizice	Găsit in	Autori
p.f.$_5$ 136—138 °C $[\alpha]_D^{20}$ — 400 °C (etanol) n_D^{20} 1,5270 d_4^{20} 1,0026	ulei eteric de *Pseudowintera colorata*	R. E. Corbett şi R. N. Speden (1958); G. Büchi şi H. J. E. Loewenthal (1962)
p.f.$_{13}$ 153—157 °C	ulei eteric de *Geranium macrorrhizum*	W. Treibs şi colab. (1955)
p.t. 52,5 °C $[\alpha]_D^{20}$ — 97,1°	*Cyperus rotundus*	O. Motl şi colab. (1963)
p.t. 51—51,5 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 238° p.t. 44—44,5°C $[\alpha]_D^{20}$ — 38,9° (etanol)	ulei eteric de *Vetiveria zizanoides*	F. Fritzsche şi colab. (1903); A. St. Pfau şi P. A. Plattner (1939/40); Y. R. Naves şi E. Perrottet (1941)
p.f.$_{18}$ 147—149 °C $[\alpha]_D$ — 141,2 °	ulei eteric din frunzele de *Zieria macrophylla*	A. R. Penfold (1928); A. E. Bradfield şi colab. (1933); A. J. Birch şi colab. (1955, 1962), D. H. R. Barton şi G. S. Gupta (1961/62)
p.t. 84—86 °C $[\alpha]_D$ — 38,5 °	ulei eteric de *Achillea millefolium*	E. Stahl (1954)

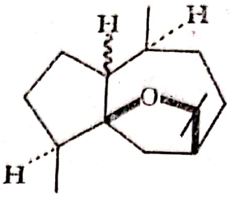
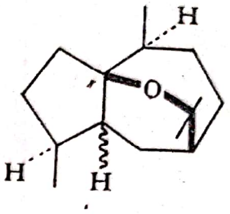
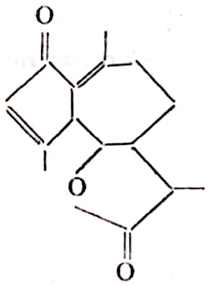
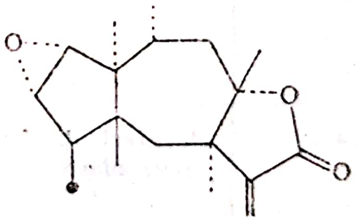
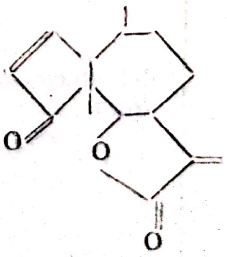
Denumirea	Formula
Endoxizi	
Guajoxid	 sau 
Lactone de tip chamazulenic și guajazulenic (guajanolide)	
Achilină	
Amaralină	
Ambrosină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
	ulei eteric de *Bulnesia sarmienti*	R. B. Bates și R. C. Slagel (1962)
	Achillea lanulosa	E. H. White și R. E. K. Winter (1962)
p.t. 195–198 °C $[\alpha]_D^{25}$ + 5°	*Helenium amarum*	R. A. Lucas și colab. (1964)
p.t. 146 °C $[\alpha]_D^{28}$ − 154,5°	*Ambrosia maritima, Parthenium incanum*	H. Abu-Shady și T. O. Soine (1953); F. Šorm și colab. (1959); W. Herz și G. Högenauer (1961)

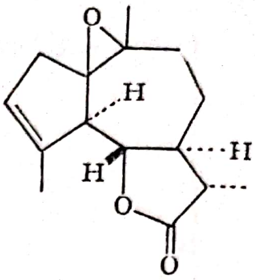
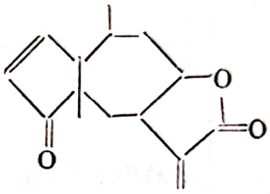
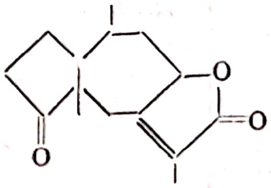
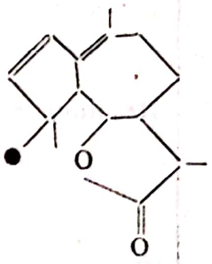
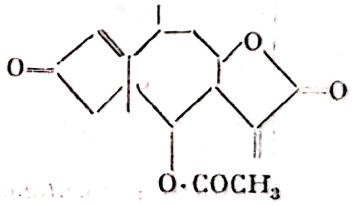
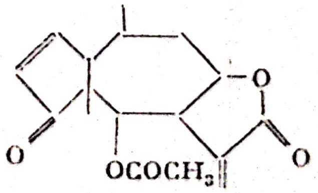
Denumirea	Formula
Arborescină	
Aromaticină	
Aromatină	
Artabasină	
Balduilină	
Bigelovină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 145 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 63° (cloroform)	ulei eteric de *Artemisia arborescens* și *Matricaria globifera*	A. Meisels și A. Weizmann (1953); J. Mazur și A. Meisels (1956); Z. Čekan și V. Prochazka (1961); R. B. Bates și colab. (1963)
p.t. 232—234°C $[\alpha]_D$ +18°(cloroform)	*Helenium aromaticum*	J. Romo și colab. (1963)
p.t. 159—160°C $[\alpha]_D$ — 6° (cloroform)	*Helenium aromaticum*	J. Romo și colab. (1963)
	ulei eteric din lemnul de *Chenopodium anthelminthicum*	F. Šorm și colab. (1956)
p.t. 231—232°C $[\alpha]_D^{20}$ + 57° (cloroform)	*Balduina uniflora*	W. Herz și colab. (1959)
p.t. 190—191°C $[\alpha]_D$+ 46,1°(etanol)	*Helenium bigelovii*	B. A. Barker și T. A. Geissmann (1962)

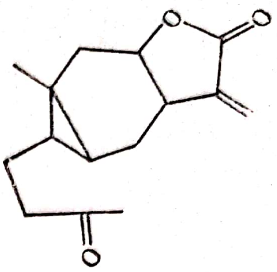
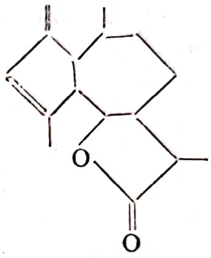
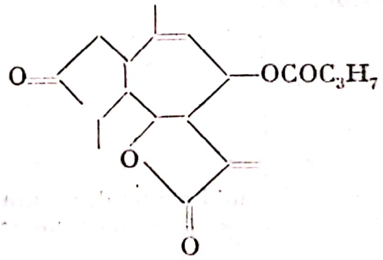
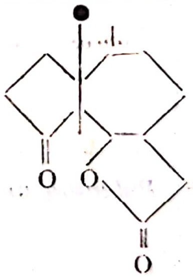
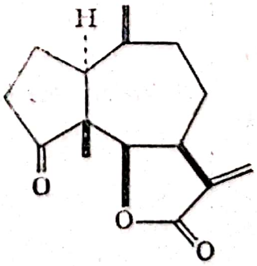
Denumirea	Formula
Carabronă	
Carpesialactonă	
Cinaropicrină	
Coronopilină	
Dasmină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 90—91 °C $[\alpha]_D + 116,9°$	Fructele de *Carpesium abrotanoides*	H. Minato și colab. (1964)
lichid vîcos p.f.$_5$ 200—202 °C	ulei eteric de *Carpesium abrotanoides*	Karijone și colab. (1950, 1956); Sh. Naito (1956)
aduct cu sim. trinitrobezen: p.t. 190°C	*Cynara scolymus*	M. Suchy și colab. (1960)
p.t. 177—178°C $[\alpha]_D^{21}$ —30,2° (etanol)	*Ambrosia*, diferite specii	W. Herz și G. Högenauer (1961)
p.t. 111 °C $[\alpha]_D^{20}$ — 72,0° (cloroform)	frunzele de *Ambrosia maritima*	M. Suchy și colab. (1963)

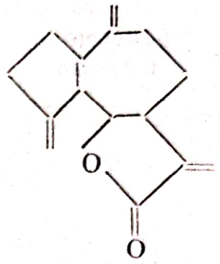
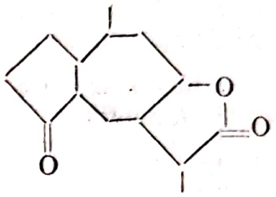
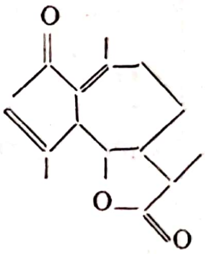
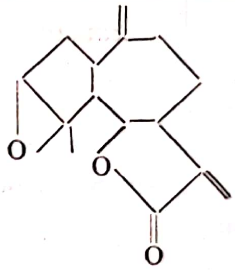
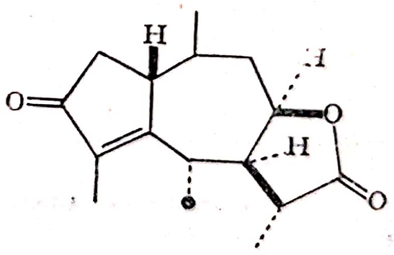
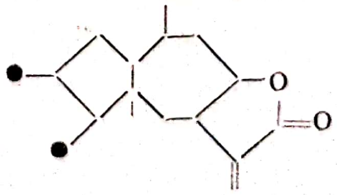
Denumirea	Formula
Dehidrocostuslactonă	
Dihidromexicanină E	
Desacetoximatricarină	
Estafiatină	
Geigerină	
Geigerinină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 61–61,5 °C $[\alpha]_D^{20}$ – 12,9 °	ulei eteric de *Saussurea lappa* (*Aucklandia costus*)	T. Ukita (1939); L. Krabalona (1948); F. Šorm și colab. (1956)
p.t. 133–135° $[\alpha]_D^{25}$ – 188 ° (cloroform)	*Helenium autumnale*	R. A. Lucas și colab. (1964)
p.t. 202–203°C	*Artemisia leukodes*	M. Holub și V. Herout (1962)
p.t. 104–106°C $[\alpha]_D$ – 9,9 °	*Artemisia mexicana*	F. Sànchez-Viesca și J. Romo (1963)
p.t. 192° C	ulei eteric de *Geijera* (*Geigeria*) *parviflora*	D. H. R. Barton și colab. (1958, 1960)
p.t. 202–203°C $[\alpha]_D^{20}$ – 10,7 ° (etanol)	*Geijera* (*Geigeria*) *aspera*	J. P. De Villiers (1959); J. P. de Villiers și K. Pachler (1963)

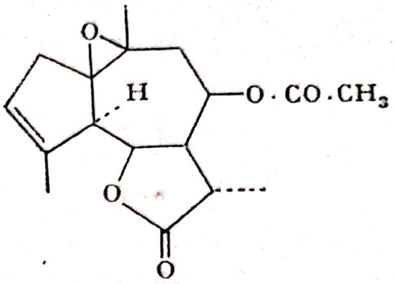
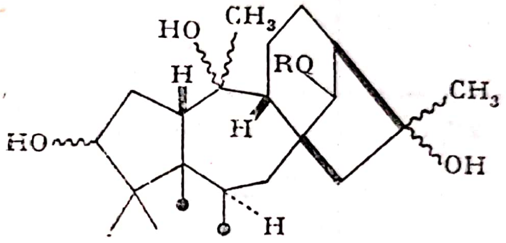
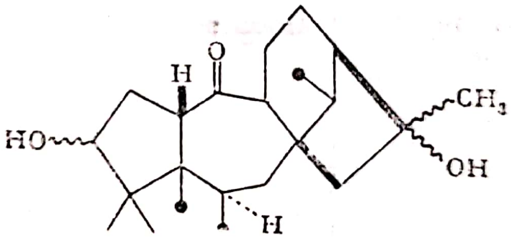
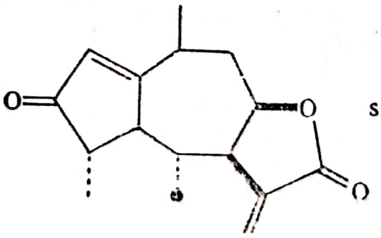
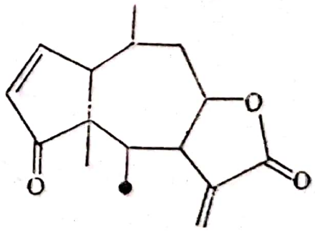
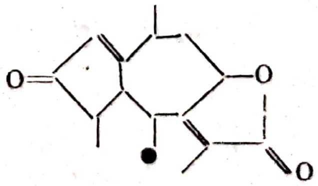
Denumirea	Formula
Globicină	
Graianatoxină I şi III	 I R = $COCH_3$ III R = H
II	
Helenalină	 sau 
Izohelenalină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 148–150°C $[\alpha]_D^{20}$ + 66° (cloroform)	*Matricaria globifera*	Z. Čekan şi V. Prochàzka (1962); V. Prochàzka şi colab. (1963)
I. p.t. 272 °C II. p.t. 198°C	frunzele de *Leucothoe grayana* şi alte *Ericaceae*	J. Iwasa (1961); H. Kakisawa şi colab. (1961/62)
p.t. 169–172°C $[\alpha]_D^{20}$ – 102° (etanol)	ulei eteric de *Helenium* sp.	E. Reeb (1910); E. P. Clark (1936, 1939/40); R. Adams şi W. Herz (1949); G. Büchi şi D. Rosenthal (1956); W. Herz şi colab. (1963)
p.t. 260–262°C	ulei eteric de *Helenium microcephalum*	G. Büchi şi D. Rosenthal (1956)

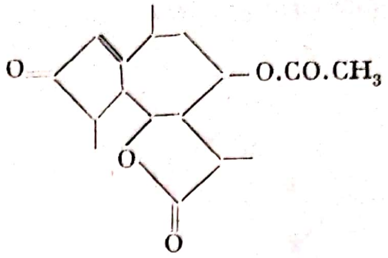
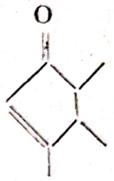
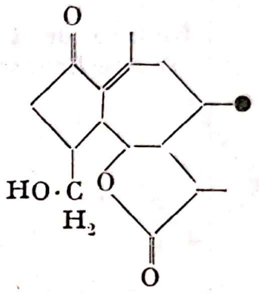
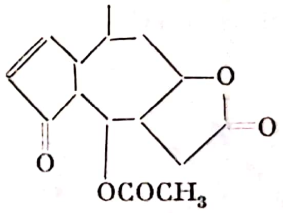
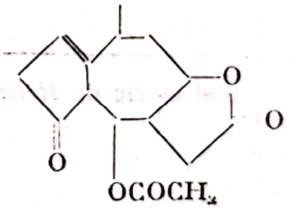
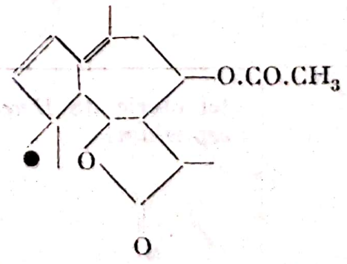
Denumirea	Formula
Izotenulină	 sau  etc.
Lactucină	
Linifolină A	
Linifolină B	
Matricină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 160–161°C $[\alpha]_D + 6°$ (etanol)	ulei eteric de *Helenium tenuifolium*	C. A. Buehler și colab. (1937); H. E. Ungnade și E. C. Hendley (1948); D. H. R. Barton și P. de Mayo (1956); D. H. Braun și colab. (1956)
p.t. 213–217°C	latexul de *Lactuca virosa*	D.H.R. Barton și C. R. Narayanan (1958)
p.t. 195–198°C $[\alpha]_D^{25} + 30°$	*Helenium linifolium*	W. Herz (1962)
p.t. 149–151°C	*Helenium linifolium*	W. Herz (1962)
p.t. 158–160 C°	ulei eteric de *Matricaria chamomilla*	F. Šorm și colab. (1954/55/59); Z. Čekan și colab. (1956)

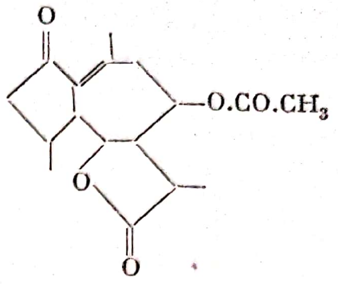
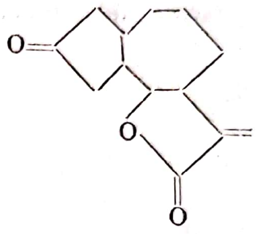
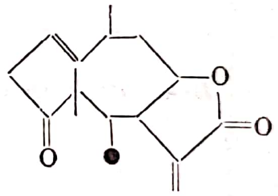
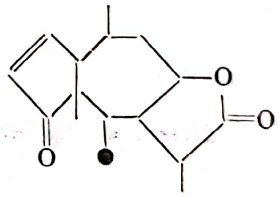
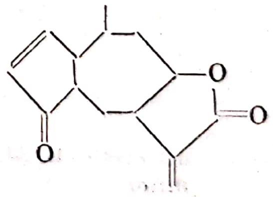
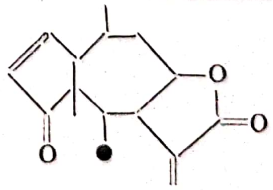
Denumirea	Formula
Matricarină	
Mexicaniană	
Mexicanină A	
Mexicanină C	
Mexicanină E	
Mexicanină I	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 193–195°C $[\alpha]_D^{20}$ + 23°	*Artemisia tilesii*	F. Šorm și colab. (1959); W. Herz și K. Ueda (1961)
p.t. 100,5–101,5°C $[\alpha]_D$ – 47°	*Helenium mexicanum*	A. Romo de Vivar și J. Romo (1961)
p.t 138–140°C	*Helenium mexicanum*	A. Romo de Vivar și J. Romo (1958); W. Herz și colab. (1963)
p.t. 251–252°C $[\alpha]_D$ – 80° (cloroform)	*Helenium mexicanum*	A. R. de Vivar și J. Romo (1959); T. Nozoe și S. Ito (1961); W. Herz și colab. (1963)
p.t. 100,5–101,5°C $[\alpha]_D$ – 47°	*Helenium mexicanum*	A. R. de Vivar și J. Romo (1961), L. W. Herz (1962); J. Romo și colab. (1963)
p.t. 257–260°C $[\alpha]_D$ + 42,5°	*Helenium mexicanum*	E. Domiquez și J. Romo (1963)

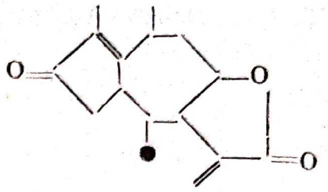
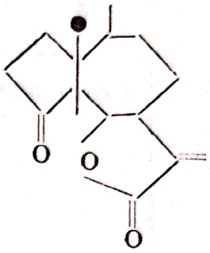
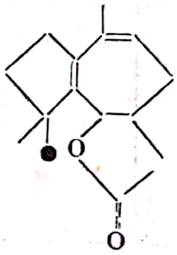
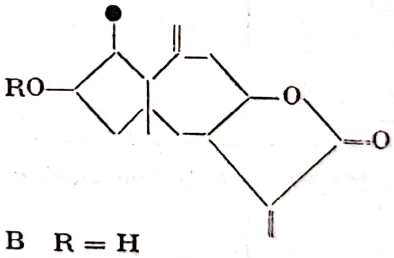
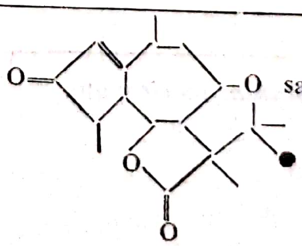
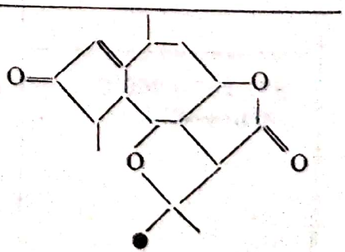
Denumirea	Formula
Neo-helenalină (Mexicanină D)	
Partenină	
Prochamazulenogen	
Pulchelină B și C	 B R = H C R = $CO.CH_3$
Tenulină	 sau 

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 225–226°C $[\alpha]_D^{24}$ + 143°	ulei eteric de *Helenium flexuosum*	W. Herz și colab. (1960, 1963)
p.t. 163–166°C $[\alpha]_D^{25}$ + 7,02°	*Parthenium hysterophorus*	H. V. Arny (1890 ; 1897) ; W. Herz și H. Watanabe (1959) ; W. Herz și colab. (1962)
p.t. 133–135°C $[\alpha]_D$ – 49°	*Artemisia absinthium*	V. Herout și F. Šorm (1955) ; Y. Mazur și A. Meisels (1956)
B) p.t. 215–216°C $[\alpha]_D^{27}$ + 92,7° C) p.t. 199–202° $[\alpha]_D^{27}$ + 125°	*Gaillardia pulchella*	W. Herz și S. Inayama (1964)
p.t. 193–195°C $[\alpha]_D^{20}$ – 21,6° (etanol)	ulei eteric de *Helenium* sp.	E. P. Clark (1939/40) ; D. H. R. Barton și P. de Mayo (1956) ; B. H. Braun și colab. (1956)

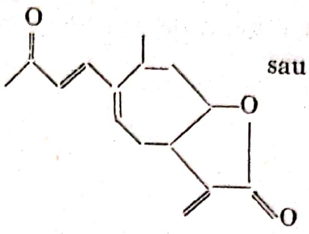
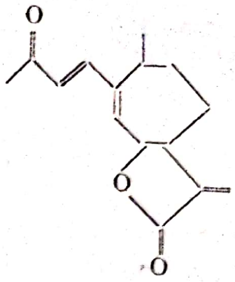
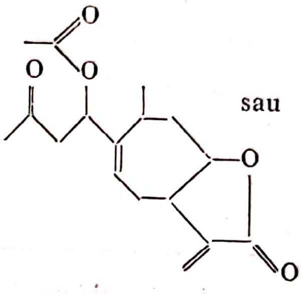
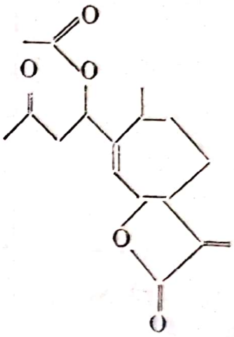
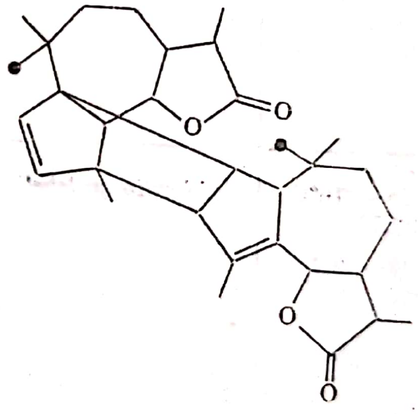
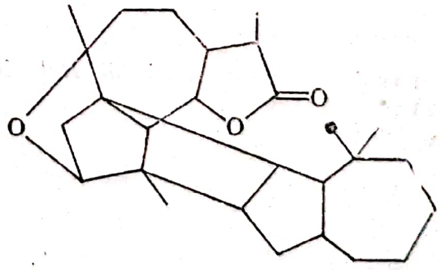
Denumirea	Formula
Xantatină	 sau 
Xantinină	 sau 
Lactone de tip dichamazulenic **Absintină**	
Anabsintină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 114,5—115,5 °C	ulei eteric din *Xanthium canadense* și *pensylvanicum* (frunze)	T. A. Geissmann și P. G. Deuel (1957)
p.t. 121—122 °C	însoțește xantatina	T. A. Geissmann și colab. (1954, 1957, 1962); F. Šorm și colab. (1957, /58)
p.t. 179—180°C (desc.)	*Artemisia absinthium*	F. Šorm și colab. (1955); L. Novotny și colab. (1958)
p.t. 260 °C	*Artemisia absinthium*	F. Šorm și colab. (1955); L. Novotny și colab. (1958)

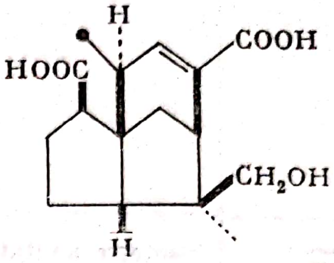
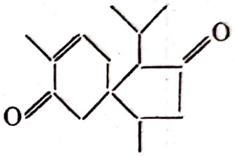
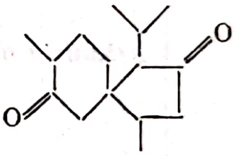
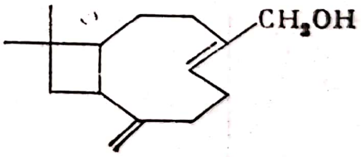
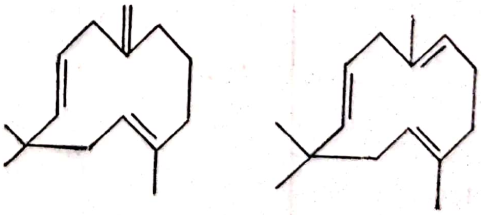
Denumirea	Formula
Sesquiterpenoide ciclice de diferite tipuri **Acid şelolic**	 H HOOC COOH CH₂OH H
Acorenonă	
Acoronă	
α-(trans) şi β-(cis)-Betulenol (Betulol)	
α-Cariofilen = amestec de α-humulen + β-humulen	 α β

Tabela 33 (continuare)

Proprietăţi fizice	Găsit în	Autori
p.t. 151–152,5 °C	produs de hidroliză a şelacului	G. Stork şi colab. (1953); Pl. A. Plattner şi colab. (1953); P. Yates şi G. F. Field (1960); W. Carruthers şi colab. (1961); R. C. Cookson şi colab. (1962)
n_D^{20} 1,5039 d_D^{20} 0,9599 $[\alpha]_D^{20}$ – 22,3 °	*Acorus calamus*	F. Šorm şi colab. (1962)
p.t. 100–101°C	ulei eteric de *Acorus calamus*, *Iris germanica*	F. Šorm şi V. Herout (1949, 1950); V. Sykora, F. Šorm şi colab. (1956, 1963); W. Parker şi colab. (1962)
α p.f.$_{20}$ 154–156°C $[\alpha]_D^{15}$ – 19,5 ° β p.f.$_{20}$ 155–157 °C $[\alpha]_D^{15}$ – 36 °	ulei eteric din mugurii de *Betula lenta*	H. v. Soden şi F. Elze (1905); F. Šorm şi colab. (1959); W. Treibs şi G. Lossner (1960)
α + β p.f. 262–266 °C α $\left\{ \begin{array}{l} d_4^{20}\ 0{,}8905 \\ n_D^{20}\ 1{,}5508 \end{array} \right.$ β $\left\{ \begin{array}{l} d_4^{20}\ 0{,}8907 \\ n_D^{20}\ 1{,}5012 \end{array} \right.$	ulei eteric din hamei (*Humulus lupulus*), frunzele de *Lindera strychinfolia* şi alte uleiuri eterice	F. Šorm şi colab. (1949–1952, 1960); J. O. Harris (1956)

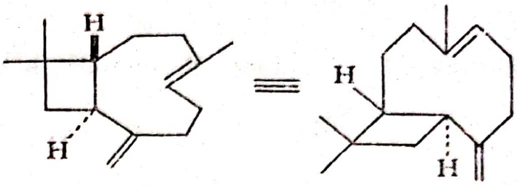
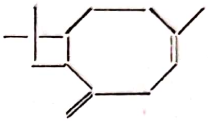
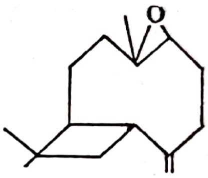
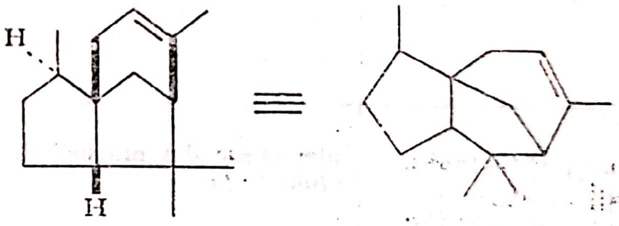
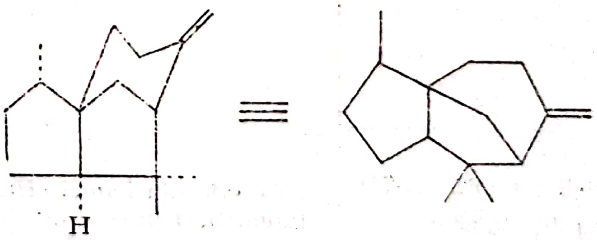
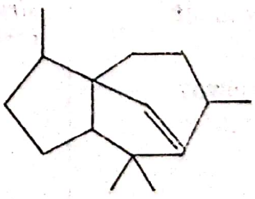
Denumirea	Formula
β-Cariofilen	
γ-Cariofilen, Izocariofilen	
β-Cariofilen-oxid	
Cedren α	
Cedren β	 sau 

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{12}$ 121–122,5°C d_4^{20} 0,9074 n_D^{20} 1,5009 $[\alpha]_D^{20}$ – 9,07°	numeroase uleiuri eterice de *Myrtaceae, Leguminosae, Lauraceae, Labiatae* etc.	O. Wallach și W. Walker (1892); E. Erdmann (1897); (E. Deussen și colab. (1908–1911); D. H. R. Barton și colab. (1951, 1954); A. Campbell și H. N. Rydon (1953)
p.f.$_{24}$ 130–131°C d_{25}^{25} 0,8923 n_D^{25} 1,4942 $[\alpha]_D^{19}$ – 26,2°	însoțește în cantitate mică (β)-cariofilenul	A. Aebi și colab. (1956)
p.t. 63–64°C $[\alpha]_D^{20}$ –67,5 . . . –70° (cloroform)	ulei eteric de *Eugenia caryophyllata*, grapefruit, muguri de *Betula alba*	W. Treibs (1939, 1947); Y. R. Naves (1948); J. G. Kirchner și J. M. Miller (1953); F. Šorm și colab. (1953, 1959)
p.f. 263–264°C d_{15} 0,9366 n_D^{20} 1,49817 $[\alpha]_D$ – 85,32° ($\alpha+\beta$)	ulei eteric de *Juniperus virginiana, semiglobosa* și alte sp., *Salivia sclarea, Sciadopitys verticillata, Pterodon pubescens*	Ph. Walter (1841); B. N. Rutovschi și J. Vinogradova (1927); J. Kawamura (1932); Pl. A. Plattner și colab. (1943/1953); G. Büchi și colab. (1961); M. I. Gorjaiev și G. A. Tolsticov (1961/62)

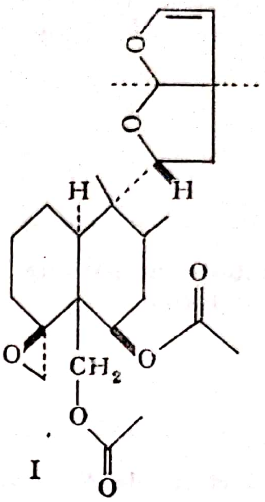
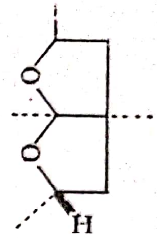
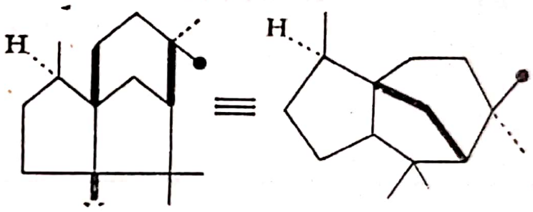
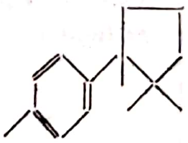
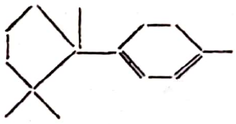
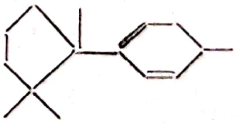
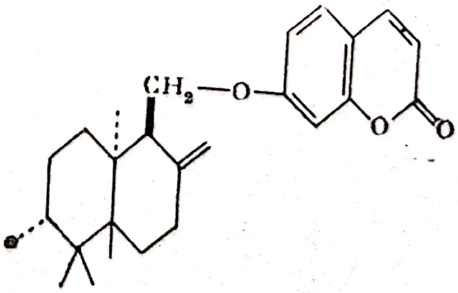
Denumirea	Formula
Clerodină (I) (substanță amară) și hidroxiclerodină (II)	 I  ca la I II
Cedrol	
Cuparen	
Cuprenen (probabil amestec format din izomerii α și β)	 α  β
Farnesiferol A	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
I. p.t. 169—170°C $[\alpha]_D$ — 20° II. p.t. 179—181°C $[\alpha]_D$ — 17°	*Clerodendron infortunatum*	G. A. Sim și colab. (1961); D.H.R. Barton și colab. (1961)
p.t. 86—87°C p.f. 291—294°C d_{20} 1,0065 n_D^{20} 1,4824 $[\alpha]_D$ + 9,31°	ulei eteric de *Cedeus* sp., *Juniperus* sp., *Lippia citriodora*, *Biota orientalis*	Ph. Walter (1941); B. N. Rutovschi și J. Vinogradova (1927); B. N. Rutovschi și colab. (1934); N. P. Socolnikov (1946); G. Stork și colab. (1953/55); H. Erdtman (1956)
ulei	ulei eteric de *Chamaecyparis thyoides*, *Biota orientalis*, *Widdringtonia* sp.	C. Enzell și H. Erdtman (1958); W. Parker și colab. (1962)
p.f.$_{12}$ 131°C	ulei eteric din *Thujopsis dolabrata*	T. Nozoe și H. Takeshita (1960)
p.t. 155—155,4°C $[\alpha]_D$ — 55°	rășina de *Ferula foetida*	L. Caglioti și colab. (1959)

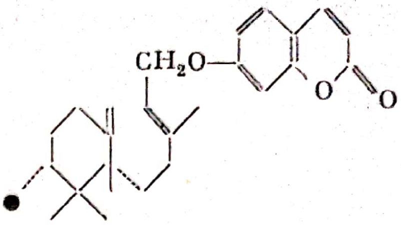
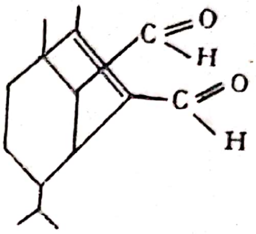
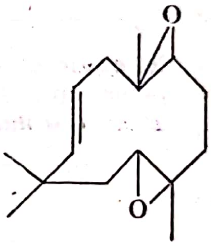
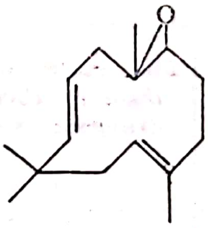
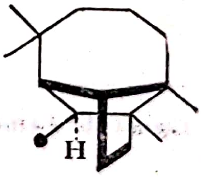
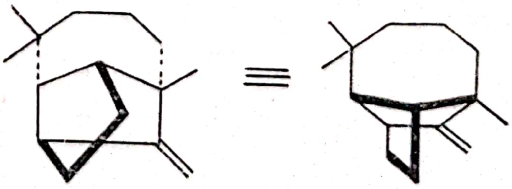
Denumirea	Formula
Farnesiferol B	
Helmintosporal	
Humulen-diepoxid	
Humulen-monoepoxid	
Longiborneol (Juniperol)	
Longifolen (Junipen)	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 112,5–113,5°C $[\alpha]_D$ + 10°	rășina de *Ferula foetida*	L. Caglioti și colab. (1959)
	Helminthosporium sativum	P. de Mayo și colab. (16961, 1963)
p.t. 105°C $[\alpha]_D^{25}$ – 0,02°	ulei eteric de *Zingiber zerumbet*	S. . K Ramaswami și S. C. Bhattacharyya (1962)
$[\alpha]_D^{25}$ – 43,3° n_D^{25} 1,4955 d_D^{25} 0,9575	ulei eteric de *Zingiber zerumbet*	S. K. Ramaswami și S. C. Bhattacharyya (1962); I. C. Nigam și L. Levi (1964)
p.t. 107°C $[\alpha]_D$ + 18,4° (cloroform)	ulei eteric din *Pinus longifolia* și *khasya*	S. Akiyoshi și colab. (1960)
p.f.$_{706}$. 254–256°C d_{30} 0,9284 n_D^{20} 1,495 $[\alpha]_D$ + 42,73°	ulei eteric din *Pinus longifolia*, *khasya* și alte sp., *Dacrydium colensoi*	J. Simonsen și colab. (1923, 1934); N. T. Mirov și colab. (1952/53); G. Ourisson (1955); (1955); S. Akiyoshi și colab. (1960)

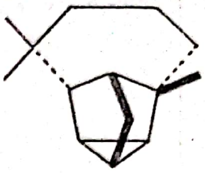
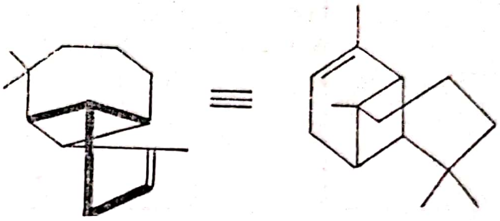
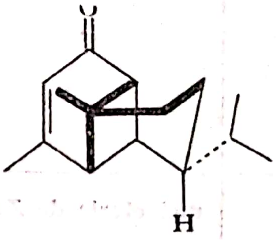
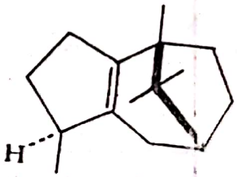
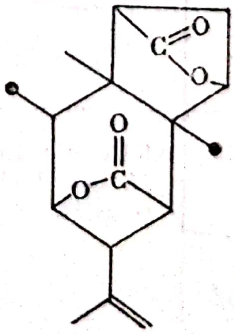
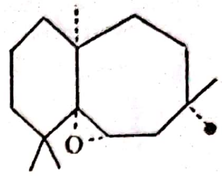
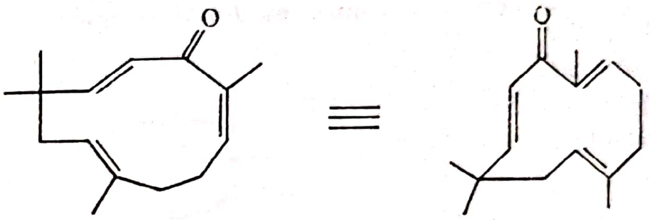
Denumirea	Formula
Longiciclenă	
α-Longipinen	
Mustaconă	
β-Patchulenă	
Tutină	

Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_2$ 82°C n_D^{20} 1,4888 $[\alpha]_D + 33{,}6°$	ulei de terebentină din *Pinus longifolia*	U. R. Nayak și S. Dev (1963)
p.f.$_{10}$ 102–106°C n_D^{22} 1,4929 d_4^{23} 0,9122 $[\alpha]_D^{22} + 36{,}9°$ (cloroform)	lemnul de *Pinus silvestris*	H. Erdtmann și L. Westfelt (1963)
p.f.$_1$ 128–129°C $[\alpha]_D + 0{,}34°$ (cloroform)	ulei eteric de *Cyperus rotundus*	V. H. Kapadia și colab. (1963)
p.f.$_{0,4}$ 66,5–75°C	ulei eteric de *Bulnesia sarmienti*	R. B. Bates și R. C. Slagel (1962)
p.t. 177–240°C	*Coriaria* (principiu toxic)	R. B. Johns și K. R. Markham (1961)

Denumirea	Formula
Vidrolepoxid	
Zerumbonă	

DITERPENOIDE

În regnul vegetal se găsesc în cantitate relativ mică diterpeni, adică hidrocarburi diterpenice, cu formula generală $C_{20}H_{32}$. Derivaţi oxigenaţi ai diterpenilor, acizi, alcooli, eteri şi lactone sînt însă componenţi importanţi ai multor uleiuri eterice şi răşini.

Printre diterpenoide se găsesc substanţe cu schelet aciclic, şi mono-, bi- şi triciclic. În stabilirea structurii multor diterpenoide a jucat un rol important metoda dehidrogenării cu sulf aplicată şi în stabilirea structurii sesquiterpenoidelor (v. p. 1474). În cazul diterpenoidelor triciclice se obţin prin asemenea reduceri derivaţi ai fenantrenului, cum sînt retenul şi pimantrenul. Unele dintre diterpenoide nu se conformează regulei izoprenice.

Chimia diterpenoidelor a înregistrat progrese mari după ce a fost lămurită structura acidului abietic (L. Ruzicka şi colab., 1941). Progrese însemnate s-au realizat în timpul din urmă şi în stereochimia diterpenoidelor (W. Klyne, 1953; E. Wenkert şi colab., 1955—1959 şi alţii). Multe din diterpenoidele izolate din uleiuri eterice şi răşini au putut fi reproduse prin sinteză parţială, ca de exemplu sclareolul şi acidul labdanolic din seria diterpenoidelor biciclice (G. Büchi şi colab., 1957), feruginolul (F. E. King şi colab., 1954), acidul podocarpic (F. E. King şi colab., 1956), totarolul (J. A. Barltrop şi N. A. I. Rogers, 1957), nimbiolul (P. K. Ramachandran şi P. Ch. Dutta, 1960) etc., din seria diterpenoidelor triciclice. Există de asemenea încercări de sinteză totală de diterpenoide (R. E. Ireland şi colab., 1963; S. Masamune, 1964).

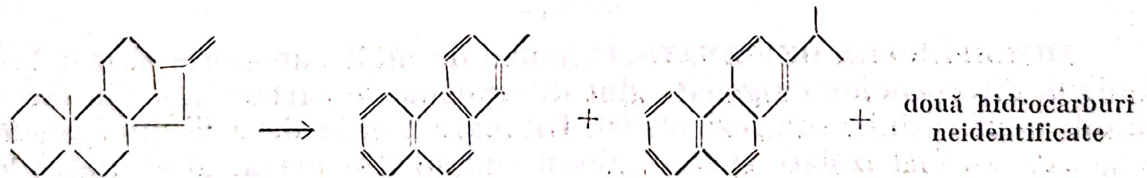
Tabela 33 (continuare)

Proprietăți fizice	Găsit în	Autori
p.t. 154 °C $[\alpha]_D - 9°$	lemnul de *Widdringtonia*	C. Enzell (1961/62)
p.t. 67–68 °C	ulei eteric de *Zingiber zerumbet*, *Cymbopogon* necultivat	D. B. Parihar și S. Dutt (1952); S. Dev (1956/60)

DITERPENI. În unele uleiuri eterice se întîlnesc diterpeni în cantitate mică. Mulți dintre ei sînt uleiuri vîscoase, cu puncte de fierbere ridicate, greu antrenabile cu vapori de apă.

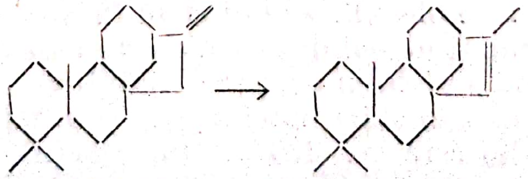
În tabela 34 sînt dați principalii diterpeni a căror structură a putut fi lămurită pînă în prezent.

Unul din cei mai de mult cunoscuți și mai bine studiați diterpeni este filocladenul. Prin dehidrogenarea cu selen a filocladenului se obține un amestec de hidrocarburi în care predomină pimantrenul și retenul (C. W. Brandt, 1939)



Filocladen Pimantren Reten

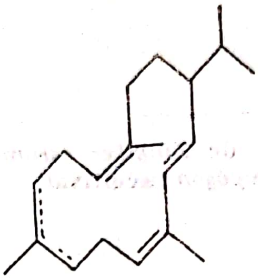
Prin tratare cu acid sulfuric alcoolic filocladenul se izomerizează în izofilocladen



Filocladen Izofilocladen

Spectrele în infraroşu au confirmat (W. Bottomley şi colab., 1955) structurile de mai sus ale filocladenului şi izofilocladenului admise de C. W. Brandt (1952).

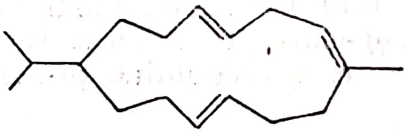
Spectrele în infraroşu ale ar-artemisenului sînt identice cu cele ale artemisenului, de unde se deduce că ambele au acelaşi schelet (v. tabela 34) (F. Šorm şi colab., 1951). Poziţia dublelor legături în artemisen nu este precizată.



Thumbergenă

În rădăcinile diferitelor soiuri de *Pinus* a fost găsită o hidrocarbură diterpenică macrociclică, numită **thumbergenă** (p.t. 61°C, [α] +260° în benzen) (S. Akiyoshi şi colab., 1937; A. J. Haagen-Smit şi colab., 1951; N. T. Mirov şi P. M. Iloff, 1955/56). Cercetări mai recente indică pentru thunbergenă o structură macrociclică neobişnuită, cu ciclul format din 14 atomi de carbon (A. Kobayashi şi S. Akiyoshi, 1962).

Din răşina de *Pinus albicaulis* şi alte soiuri de *Pinus* a fost izolat un diterpen de tip nou numit **cembrenă**, cu un ciclu format din 14 atomi de carbon (p.t. 59—60 °3C)) (W. G. Dauben şi colab., 1962).



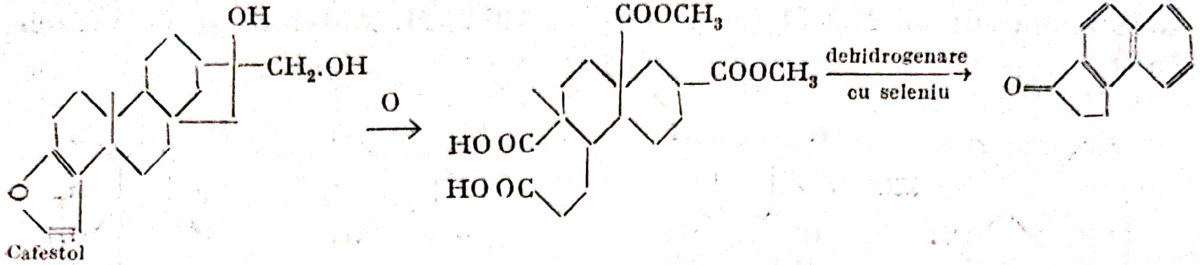
Cembrenă

DITERPENOIDE OXIGENATE. Cele mai de mult cunoscute şi mai bine studiate diterpenoide oxigenate sînt diterpenoidele carboxilate din răşini, numite acizi rezinici sau rezinoacizi. Un mare număr de alte diterpenoide oxigenate au fost izolate şi studiate în timpul din urmă. Majoritatea lor prezintă schelete bi- şi triciclice. Unele din formulele propuse pentru diferitele diterpenoide oxigenate sînt susceptibile de revizuire.

Se cunosc diterpenoide oxigenate care constituie agliconul unor glicozizi; ele sînt descrise în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 1198).

ALCOOLI ŞI CETO-ALCOOLI. Caracteristice pentru mulţi alcooli diterpenici este existenţa în moleculă a unui ciclu furanic sau mai rar piranic.

Cel mai bine studiat alcool diterpenic este **cafestolul**, izolat din fracţiunea nesaponificabilă a uleiului de cafea. Stabilirea structurii cafestolului a format obiectul unor cercetări îndelungate şi dificile. Formula cea mai probabilă a cafestolului este cea dedusă din reacţiile de degradare oxidativă în care se obţine un ester dimetilic al unui acid tetrabazic care se transformă prin dehidrogenare cu seleniu într-un derivat al naftalinei (R. D. Haworth și R. A. W. Johnston, 1957)

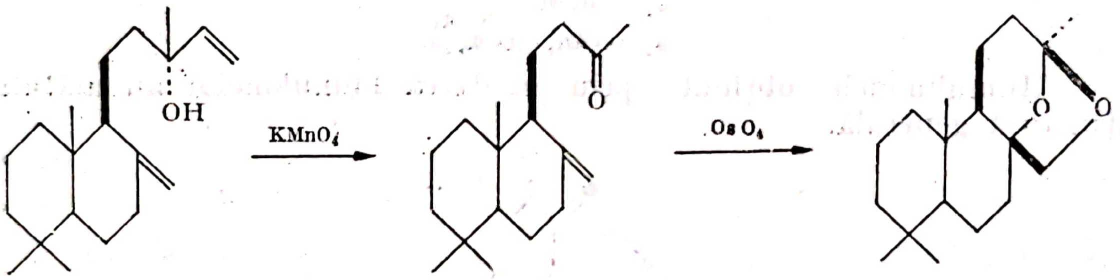


Cafestol

S-au putut obține informații și asupra configurației sterice a cafestolului (C. Djerassi și colab., 1959, v. tabela 34).

Cafestolul este însoțit de un alcool înrudit **kahveolul**, care se deosebește de cafestol prin gradul de nesaturare.

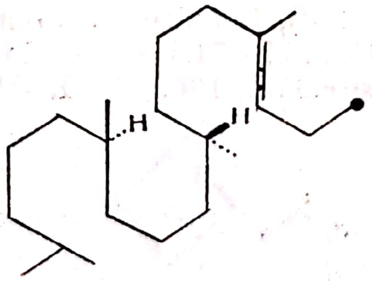
Manoolul, un alt alcool diterpenoidic, a putut fi transformat prin oxidări succesive într-un produs cu miros puternic de ambră (H. R. Schenk și colab., 1952—1954; U. Scheidegger și colab., 1962). Transformarea se petrece conform schemei următoare



Manool

Produs de transformare cu miros de ambră

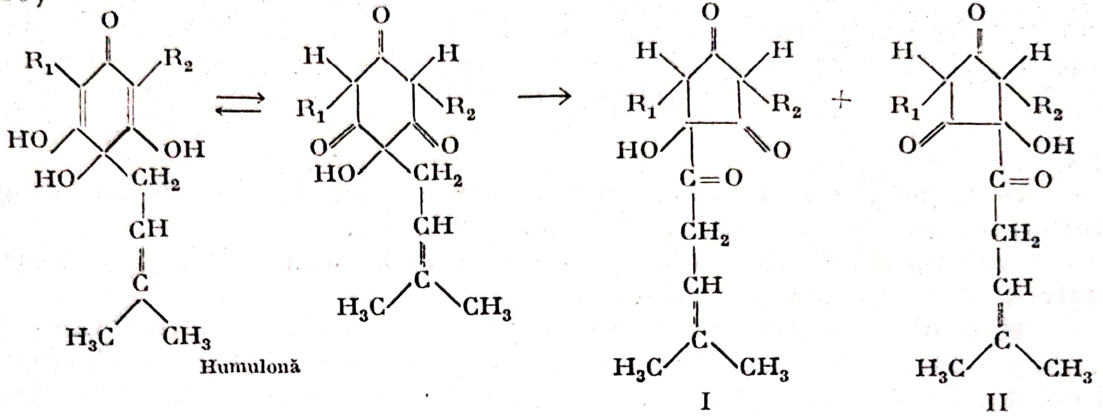
Fitolul și hidrocarburile ce se obțin prin transformarea acesteia, fitadienele și neofitadiena pot fi considerate diterpenoide aciclice. Din cauză că fitolul este un component al clorofilei ele sînt descrise la capitolul asupra porfirinelor (vol. I, p. 523)



Înrudirea fitolului cu diterpenoidele ciclice apare evidentă în următoarea formulare.

Alcool diterpenoidic monociclic este și vitamina A, descrisă în capitolul enzime și vitamine (vol. I, p. 696).

Din rășina de hamei au fost izolați mai mulți ceto-alcooli diterpenoidici cum sînt **humulona, cohumulona** și **adhumulona** (tabela 34). Prin oxidarea acestor substanțe s-au obținut humulinonele respective (G.A. Howard și C. A. Slater, 1958). În mediu alcalin humulona se izomerizează rezultînd două izohumulone I și II (J. F. Carson 1952, M. Anteunis și M. Verzele, 1959)

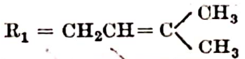


Humulonă

I

II

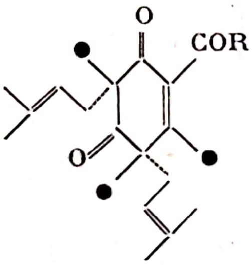
Izohumulone



$R_1 = CH_2CH{=}C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$

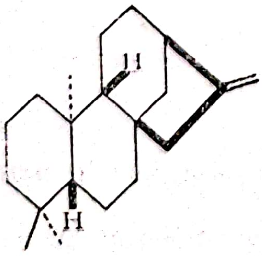
$R_2{=}CO.CH_2.CH(CH_3)_2$

Humulinonele obținute prin oxidarea humulonelor au alăturata structură generală.

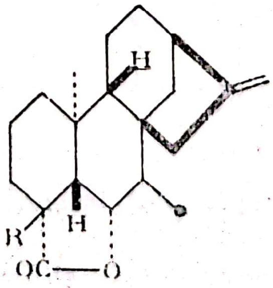


Humulinonă

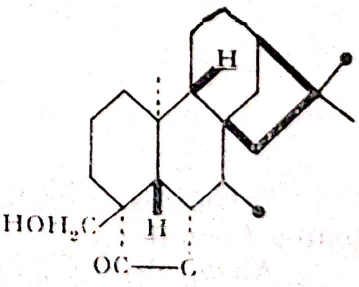
În mediile de cultură de *Giberelle fujikuroi* a fost găsită o grupă de diterpenoide tetraciclice și anume ((—)-caurenul (p.t. 50,5 °C), $[\alpha]_D^{20}$ —80°), hidroxi-caurenolidul (p.t. 211—214 °C), $[\alpha]_D$ —37 °C), dihidroxicaurenolidul (p.t. 187—188 °C, $[\alpha]_D$ —25°), trihidroxi-caurenolidul (p.t. 250—254 °C), fujenalul (p.t. 169—170°C, $[\alpha]_D^{26}$ —74°) și acidul fujenoic (p.t. 205—206° C, $[\alpha]_D^{25}$ —59°) (B. E. Cross și colab., 1962/63 ; R. H. B. Galt și colab., 1962)



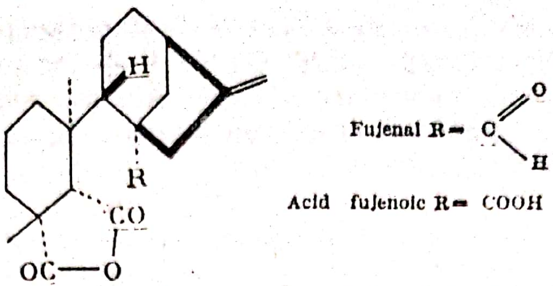
(—)-Cauren



Hidroxi-caurenolid
R=H
Dihidroxi-caurenolid
R=CH_2OH

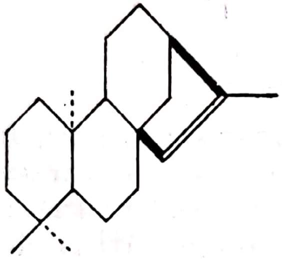


Trihidroxi-caurenolid

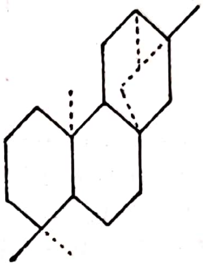


Caurenul (p.t. 59—60 °C) a fost găsit şi în frunzele de *Agathis australis* (L. H. Briggs şi colab., 1963).

Din răşina de *Trachylobium verrucosum* au fost izolaţi o serie de derivaţi oxigenaţi alcooli, acizi şi aldehide- ai caurenului, izocaurenului şi ai hidrocarburii numită ciclocauran, care este înrudită cu caurenul (G. Hugel şi colab. 1963).

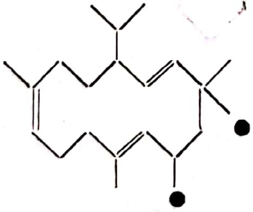


Izocauren

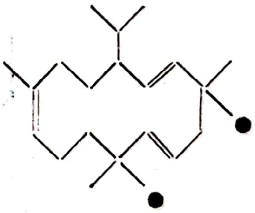


Ciclocauran

Interesantă este existenţa în frunzele de tutun a unor alcooli diterpenoidici macrociclici cu ciclul format din 14 atomi de carbon. Aceşti alcooli nesaturaţi, cu trei duble legături, au fost numiţi duvatriendioli (de la duvan-1-izopropil-4,8, 12-trimetilciclotetradecan). Se cunosc 4 duvatriendioli şi anume α- şi β-4,8,13-duvatrien-1,3-diol şi α şi β-3,8,13-duvatrien-1,5-diol. Formele α şi β sînt diastereoizomeri (D. L. Roberts şi R. L. Rowland, 1962/63)

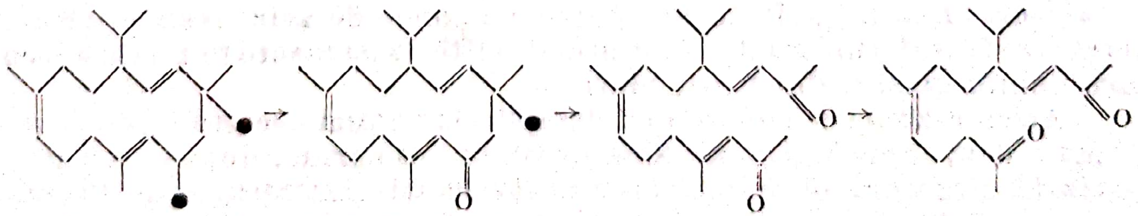


4,8,13-Duvatrien-1,3-diol



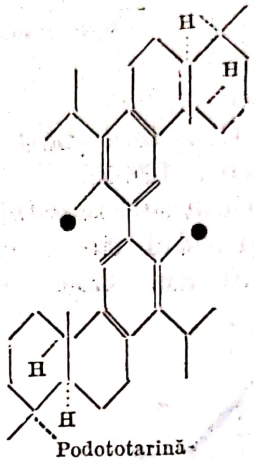
3,8,13-Duvatrien-1,5-diol

Prin degradarea oxidativă a duvatriendiolilor se obţin dicetone aciclice.



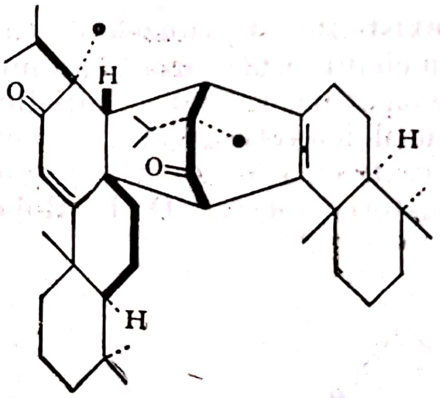
Se cunosc şi aldehide, chinone şi oxizi diterpenoidici prezentaţi în tabela 34.

Din lemnul de *Podocarpus totara* a fost izolată o bis-diterpenoidă, numită podototarină (p.t. 225–226 °C, $[\alpha]_D^{24}$ + 76°). Spectrele în IR ale podototarinei sînt foarte apropiate de cele ale totarolului (v. tabela 34). Structura substanței a putut fi confirmată prin sinteză (R. C. Crombie și W. R. J. Simpson, 1962).



Podototarină

De remarcat este de asemenea apariția în natură a bis-diterpenoidei **maitenona,** care se formează probabil printr-o dimerizare Diels-Alder a unei forme oxidate a feruginolului (v.p. 1650). Din analiza spectrelor de rezonanță magnetică nucleară și din alte comportări se deduce pentru maitenonă următoarea formulă sterică probabilă (E. Bullock și colab., 1962).



Maitenonă

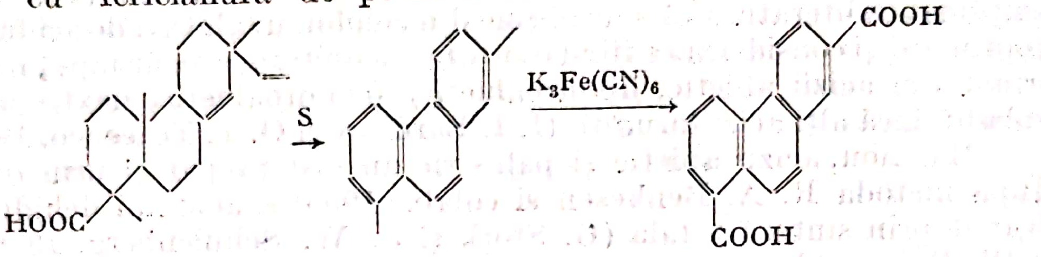
Maitenona a fost găsită în scoarța rădăcinilor de *Maytenus dispermus* (p.t. 197 °C, desc., $[\alpha]_D^{18}$+115°) (A. W. Johnson și colab., 1961).

Acizi. Derivați carboxilați ai diterpenilor, acizi diterpenici, se găsesc în cantitate mai mare în rășini, purtînd numele de acizi rezinici primari. Aceștia se transformă relativ ușor prin diferite tratamente în produși secundari, numiți acizi rezinici secundari.

Acizii rezinici se cunosc mai demult, dar chimia acestor diterpenoide a luat o dezvoltare mai mare abia în timpul din urmă, după ce a putut fi precizată structura primilor reprezentanți izolați din rășinile de *Pinaceae.* Se cunosc astăzi numeroși acizi rezinici cu structură certă sau probabilă. Majoritatea acestor acizi au o structură biciclică sau triciclică.

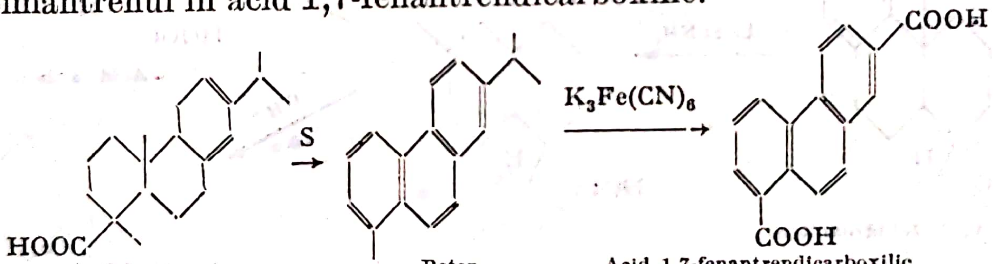
S-a dat numele de acid abietic celui dintîi acid rezinic izolat din colofoniul obținut din rășina de *Pius abies* (Baup, 1826). Ceva mai tîrziu (Laurant, 1840) a fost izolat din rășina de *Pinus maritima* un acid rezinic denumit **acid pimaric,** care a fost recunoscut apoi (A. Vesterberg, 1887); L. Ruzicka și colab., 1923/24) ca fiind un amestec format din acid dextro- și levopimaric.

Acidul dextropimaric a cărui structură a fost stabilită de către L. Ruzicka și colab. (1947) se transformă prin dehidrogenare cu sulf, în decursul căreia are loc pierderea grupărilor $-COOH, -CH{=}CH_2$ și a unei grupări $-CH_3$, în hidrocarbura fenantrenică numită pimantren, care trece prin oxidare cu fericianură de potasiu în acid 1,7-fenantrendicarboxilic



Acid dextropimaric Pimantren Acid 1,7-fenantrendicarboxilic

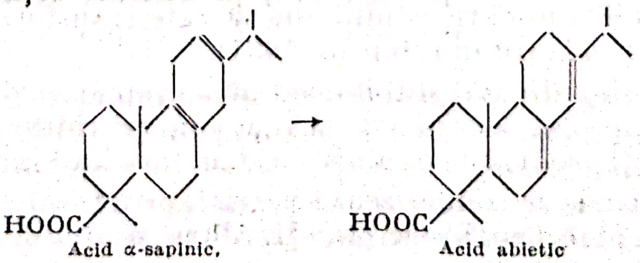
Acidul levopimaric nu este — după cum ar indica numele și după cum s-a crezut mai demult — antipodul optic al acidului dextropimaric, ci un izomer de structură. El prezintă două duble legături conjugate, putînd forma un produs de adiție cu anhidrida maleică. Sub acțiunea acizilor și a temperaturilor înalte acidul levopimaric se izomerizează în acid abietic. Prin dehidrogenare cu sulf sau cu paladiu acidul levopimaric este transformat în hidrocarbura fenantrenică, numită reten, care trece prin oxidare ca și pimantrenul în acid 1,7-fenantrendicarboxilic.



Acid leopimaric Reten Acid 1,7-fenantrendicarboxilic

Acidul levopimaric formează aducți dien cu acroleină, acrilonitril și acetat de vinil (B. A. Arbuzov și A.G. Chissmatullina, 1959) și cu anhidrida maleică (L. Ruzicka și W. A. Lande, 1940; B. A. Arbuzov, 1943).

Dintre acizii α **și β sapinic,** a fost mai bine studiat acidul α-sapinic (V. N. Krestinski și colab., 1933). Sub acțiunea căldurii acidul α-sapinic se izomerizează ușor trecînd în acid abietic



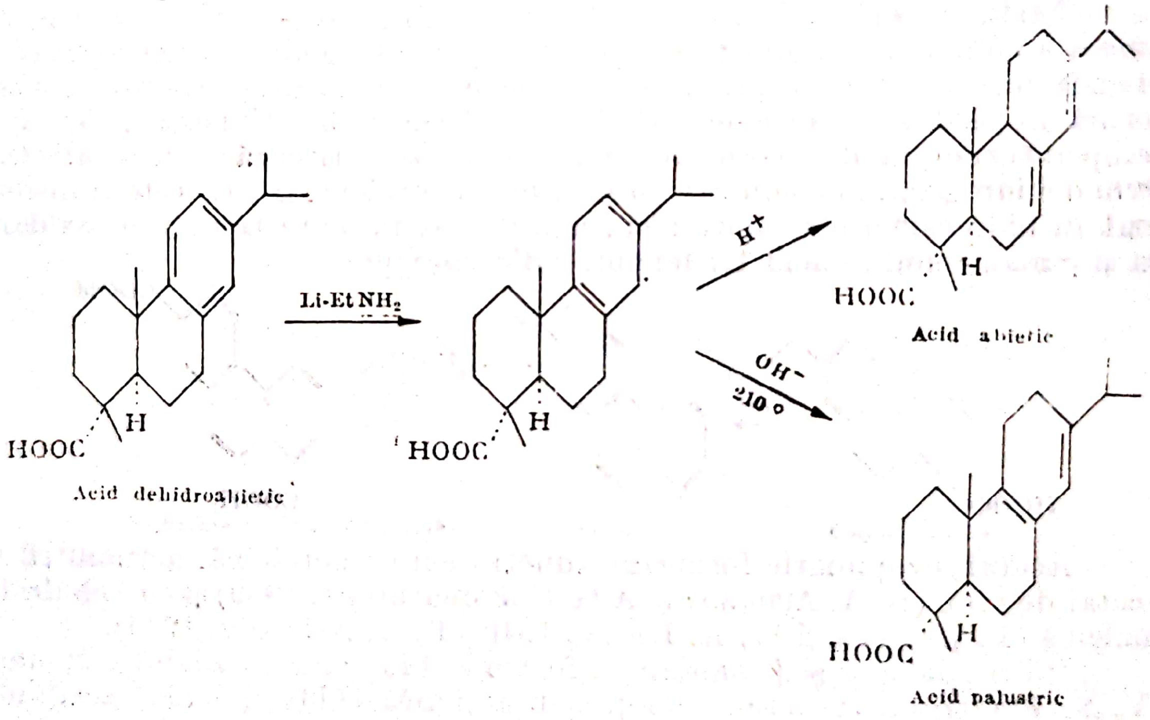
Acid α-sapinic, Acid abietic

Acidul β-sapinic din rășina de *Pinus silvestris* s-a dovedit a fi un amestec format din acizii levopimaric, abietic, neoabietic și cantități mici de alți acizi (I. I. Bardișev și L. I. Uhora, 1958).

Acidul abietic, izolat din colofoniu, a format obiectul a numeroase studii (A. Tschirch, 1902; W. Fahrion 1901—1907; A. Vesterberg, 1904; W. Șaktelov, 1908; St. Leskiewicz, 1910; O. Aschan și colab., 1921; L. Ruzicka și colab., 1923, 1941; G. C. Harris și Th. F. Sanderson, 1948 etc.).

Acidul abietic este un acid rezinic secundar, ce se formează în colofoniu îndeosebi din acid levopimaric prin izomerizare. După originea rășinii și a condițiilor de obținere a ei și a colofoniului, cantitatea de acid abietic din colofoniu variază mult. Acidul abietic cu p.t. ridicat (190—193 °C), menționat în literatură că s-ar obține din colofoniu (alături de acidul abietic propriu-zis) și considerat ca fiind o substanță unitară, este de fapt un amestec format din acizii abietic, dihidroabietic, dehidroabietic, dextropimaric și probabil încă alți acizi înrudiți (I. I. Bardișev și O. T. Tcacenco, 1959).

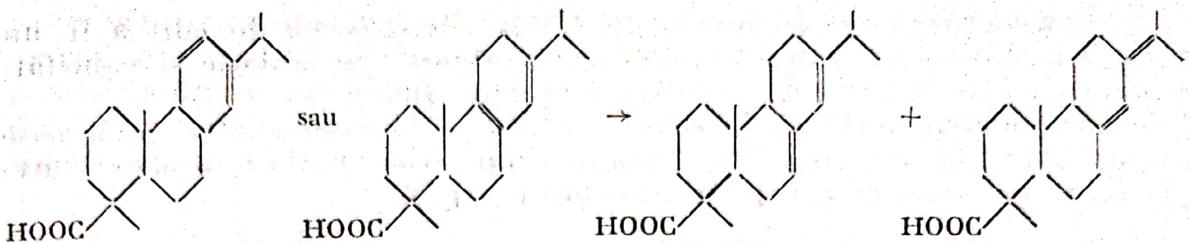
Mai nou, acizii abietic și palustric au fost preparați prin reducerea (după metoda R. A. Benkesen și colab., 1955) a acidului dehidroabietic obținut prin sinteză totală (G. Stork și J. W. Schulenberg, 1956, 1962; A. W. Burgstahler și L. R. Worden, 1961)



Ca și acidul levopimaric acidul abietic este transformat prin dehidrogenare cu sulf sau paladiu în reten (p. 1631).

Acidul abietic este mai stabil decît acizii pimarici și sapinici primari. Prin încălzire timp mai îndelungat la temperaturi ridicate iau naștere din acid abietic diferiți produși de oxidare cu structură încă incomplet lămurită.

Acidul palustric se izomerizează parțial, prin încălzire la 170—200°C, în acid abietic și acid neoabietic (N. M. Joye și R. V. Lawrence, 1961)



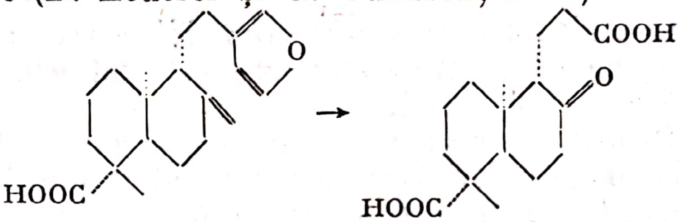
Acid palustric   Acid abietic   Acid neoabietic

Acidul cativic trece prin dehidrogenare cu paladiu depus pe cărbune în 1,2,5,6-tetrametil-naftalină (E. Lederer și colab., 1946), iar prin dehidrogenare cu seleniu în 1,1,4,7-tetrametil-fenalan (L. Ruzicka și J. R. Hosking, 1930).

Acizii **densipimaric** și **dextro-sapinic** s-au dovedit a fi amestecuri de diferiți acizi rezinici (M. Tsutsui, 1949; R. Lombard și I. M. Frey, 1954).

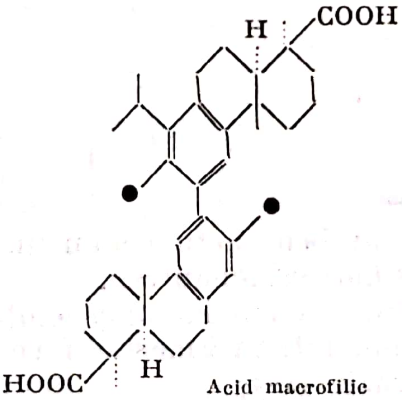
Acidul izodextro-pimaric este identic cu acidul miropinic.

Acidul danielic din *Danielia oliveri* trece prin ozonizare într-un ceto-acid bibazic (F. Lederer și G. Ourisson, 1961)



Acid danielic   Ceto-acid bibazic

Din lemnul de *Podocarpus macrophyllus* a fost izolat un acid dicarboxilic bis-diterpenoidic, numit **acid macrofilic** (p.t. 237—238 °C, $[\alpha]_D^0 + 79°$) (S. M. Bocks și colab., 1963)



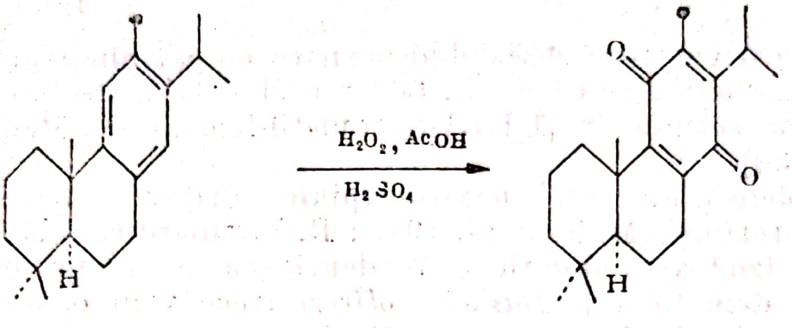
Acid macrofilic

Alți acizi diterpenici cu structură cunoscută, sînt prezentați în tabela 34.

Acidul caribeic izolat din oleorezine de pin dă prin dehidrogenare pimantren sau reten, dar structura acidului nu este încă precizată (B. L. Hampton, 1956).

HIDROXI- ȘI CETO-ACIZI. În diferite organe vegetale se găsesc diterpenoide ce conțin în moleculă grupări hidroxilice, cetonice și carboxilice. Aparțin acestui grup de diterpenoide **giberelinele**. Din cauză că aceste substanțe manifestă acțiune de stimulare a creșterii organelor vegetale ele sînt tratate la capitolul asupra stimulatorilor de creștere (vol. I).

În *Inula royleana* au fost găsite recent diterpenoide de tip chinonic, neîntîlnite pînă atunci în alte plante. Reprezentantul de bază este **roileanona**, care este însoțită de derivați ai ei, cum sînt **9-dehidroroileanona** și **9-acetoxiroileanona** (O. E. Edwards și colab., 1962). Roileanona a putut fi obținută și prin oxidarea feruginolului (v. p. 1650) cu H_2O_2 în acid acetic glacial în prezență de cantități catalitice de H_2SO_4



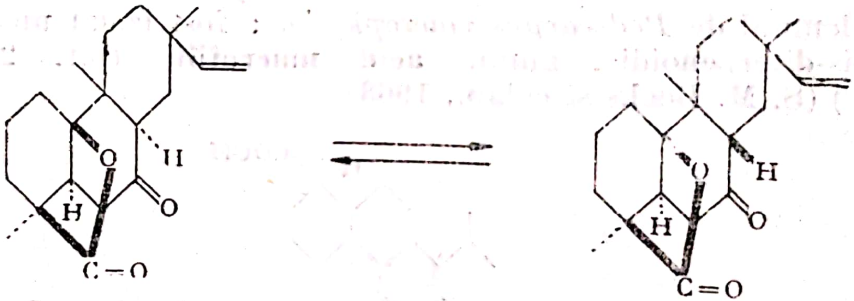
Feruginol Roileanonă

Prin această transformare a fost confirmată structura roileanonei.

O altă diterpenoidă de tip *o*-chinoidic este biflorina, recent izolată din *Capraria biflorina* (tabela 34).

LACTONE. Printre diterpenoide oxigenate se găsesc și lactone.

Rosenonolactona se izomerizează reversibil sub acțiunea acizilor în izorosenonolactonă (A. Harris și colab. 1958)

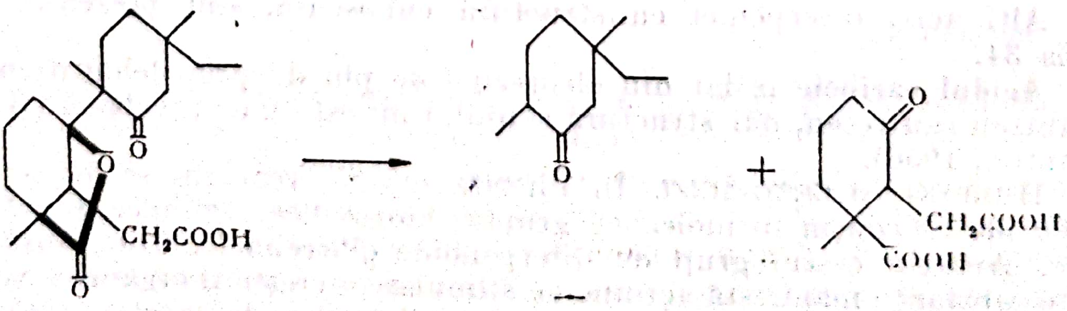


Rosenonolactonă (configurație trans-sin-trans)

Izorosenonolactonă (configurație trans-sin-cis)

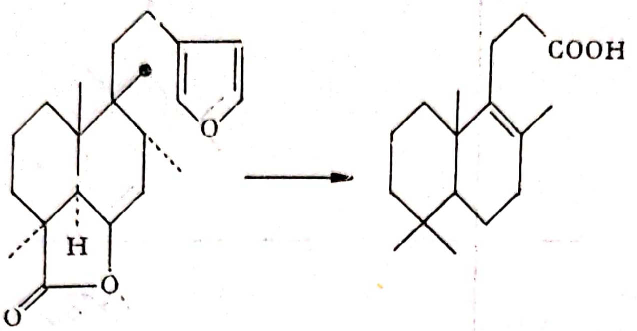
Prin dehidrogenare ambele lactone dau un amestec de 1,7-dimetil-fenantren și 1,7-dimetil-9-hidroxi-fenantren.

Prin oxidarea dihidro-rosenonolactonei se obține acid rozoic (I), care trece sub acțiunea alcaliilor într-un amestec format dintr-o cetonă ciclică (II), și un ceto-acid bibazic (III)



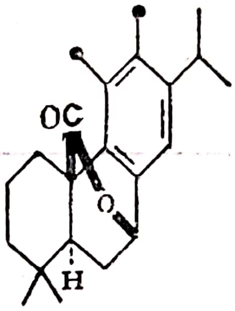
Acid rozoic (I) II III

Marubiina avînd structură de bază biciclică dă prin dehidrogenare 1,5,6-trimetil-naftalină. Prin degradarea marubiinei (I) se obține un acid biciclic (II) (D. Burn și W. Rigby, 1957)



Marubiină (I) (II)

Din frunzele de *Salvia officinalis* a fost izolată o substanță amară, numită **picrosalvină,** care este o lactonă diterpenoidică de tip special cu structură o-difenolică. Picrosalvina s-a dovedit a fi identică cu **carnosolul** izolat din *Salvia carnosa* (C. H. Brieskorn și colab. 1962, 1964)



Picrosalvină (Carnosol) (p.t. 221–226 °C)

Alte lactone diterpenoidice cu formulă cunoscută se găsesc în tabela 34.

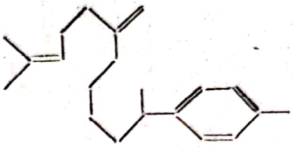
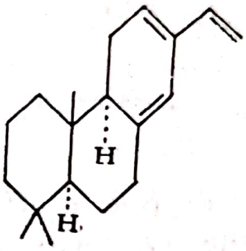
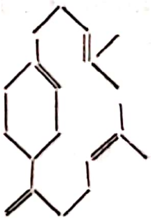
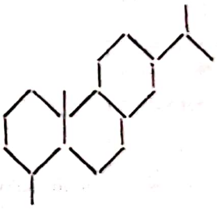
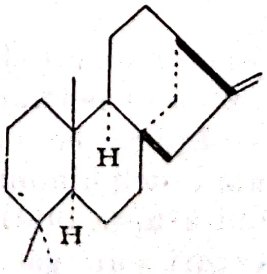
Au fost izolate din plante și alte diterpenoide oxigenate, a căror structură este pînă în prezent nelămurită sau nesigură.

Se cunosc și alcaloizi cu structură diterpenoidică, cum sînt erythroplocum-, aconitum-, delphinium- și garrya-alcaloizii. Aceștia se găsesc tratați la capitolul asupra alcaloizilor.

În cîteva cazuri s-au găsit diterpenoide constituind agliconul unor glicozizi, după cum este arătat la capitolul asupra glicozizilor.

Tabela

Principalele diterpenoide

Denumirea substanței	Formula chimică
Diterpeni	
Ar-artemisen	
Biformen	
α-Camforen (dimircen)	
Fichtelită	
Filocladen (Dacren)	

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 123°C $[\alpha]_D - 19°$	ulei eteric din lemnul de *Chenopodium anthelminthicum*	F. Šorm și colab. (1951)
p.$f_{0,5}$ 140—145 °C d_4^{20} 0,952 $[\alpha]_D^{20} + 12,2°$	*Dacrydium biforme*	R. M. Carman și P. K. Grant (1961)
p.f_6 177—178°C d_{20} 0,8870 n_D 1,50339	ulei eteric de *Cinnamomum camphora, Cymbopogon citratus, Commiphora mukul, Nothopanax simplex, Dacrydium biforme*	F. W. Semmler și colab. (1913); Ruzicka și M. Stoll **(1924)**; G. R. Naves (1931); J. Murray și B. G. Stanley (1952); R. E. Corbett și L. C. K. Wong (1956)
p.t. 46—47 °C d_4^{20} 0,938 n_D^{20} 1,5052	rășini fosile	I. L. Simonsen și D.H.R. Barton (1952)
p.t. 98°C $[\alpha]_D + 15,8°$ (cloroform)	ulei eteric din frunzele de *Phyllocladus* sp., *Dacrydium* sp. *Podocarpus* sp.,	R. T. Baker și H. G. Smith (1910); C. W. Brandt (1939, 1953); L. H. Briggs și colab. (1941—1950); W. Bottomley și colab. (1955); P. K. Grant și R. Hodges (1960)

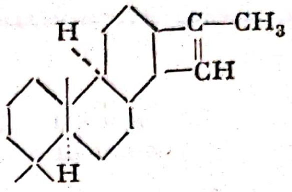
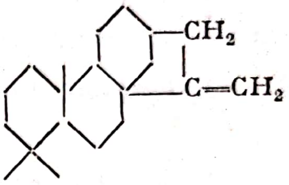
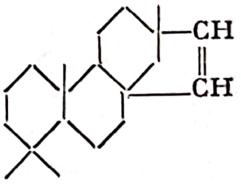
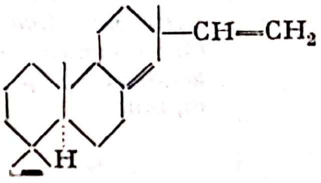
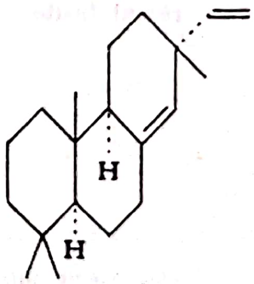
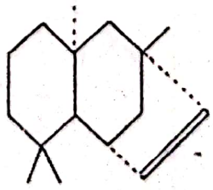
Denumirea substanței	Formula chimică
Izofilocladen a	
Izofilocladen b	
Miren	
Rimuen (Totaren)	
Sandaracopimaradienă	
Stachen	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 110,5–112°C $[\alpha]_D + 23°$	ulei eteric de *Phyllocladus trichomanoides*	,,
p.f. 149–150°C $[\alpha]_D^{28} + 18°$	ulei eteric din lemnul de *Erythroxylon monogynum*	R. C. Gupta şi M. S. Muthana (1954/55)
p.t. 59–60°C $[\alpha]_D + 43{,}8°$ (cloroform)	ulei eteric din frunzele de *Podocarpus ferruginea*	J. R. Hosking şi W. F. Short (1928); L. H. Briggs şi colab. (1950); E. Wenkert (1955)
p.t. 55°C $[\alpha]_D + 44{,}7°$	ulei eteric de *Dacrydium cupressinum* şi de *Podocarpus totara*	G. B. Beath (1933); G. C. Harris şi T.F. Sanderson (1948); L. H. Briggs şi colab. (1958); E. Wenkert şi P. Beak (1961)
p.t. 40,5–41°C $[\alpha]_D - 12°$	lemnul de *Xylia dolabriformis*	R. A. Laidlaw şi J. W. W. Morgan (1963)
$p.f._{0,02}$ 110°C $[\alpha]_D + 33°$ (cloroform)	lemnul de *Erythroxylon monogynum*	R. D. H. Murray şi R. Mc. Crindle (1964)

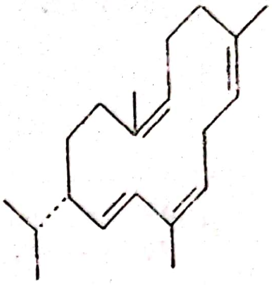
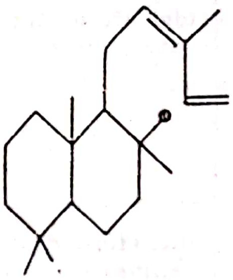
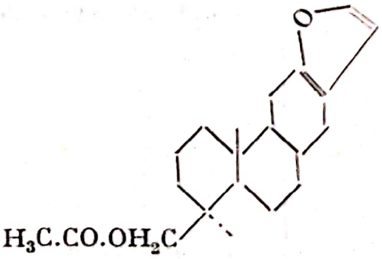
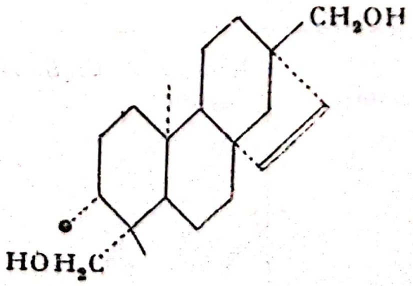
Denumirea substanței	Formula chimică
Tumbergenă	
Diterpenoide oxigenate *Alcooli și cetoalcooli* Abienol	
Acetat de voucapenil	
Beierol	 CH_2OH HOH_2C

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 59–60 °C $[\alpha]_D + 233°$ (cloroform)	ulei de terebentină din lemnul de *Pinus thumbergii*	N. T. Mirov şi colab. (1955/56); V. A. Pentegova şi colab. (1961); H. Kobayashi şi S. Akiyoshi (1963)
hidratul p.t. 63–64 °C $[\alpha]_D + 19{,}5°$	*Abies pectinata*	G. V. Pigulevski şi V. G. Costenco (1959); G. V. Pigulevski şi colab. (1961)
p.t. 115°C $[\alpha]_D + 63°$ (CCl_4)	lemnul de *Vouacapoua macropetala*	F. E. King şi colab. (1955)
p.t. 242–243°C $[\alpha]_D^{20} + 61°C$	*Beyeria leschenaulti* var *drumondii*	P. R. Jefferies şi colab. (1963)

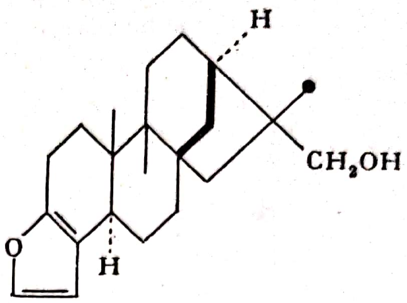
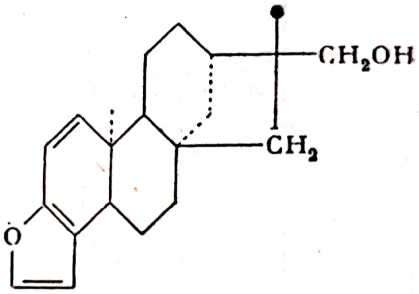
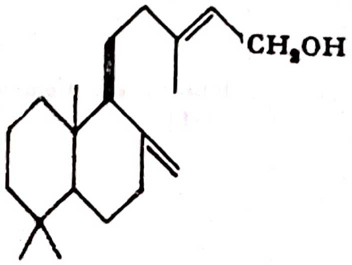
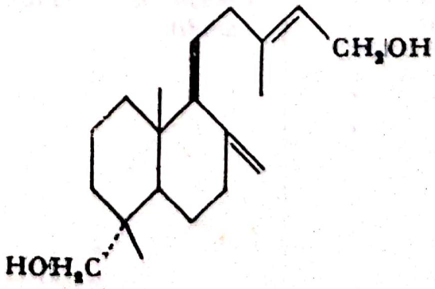
Denumirea substanţei	Formula chimică
Cafestol (Cafesterol, Cofeol)	
Cahveol	
Contortolal	
Contortadiol	 CH₂OH HOH₂C

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 157—162 °C $[\alpha]_D$ —103°—107° (cloroform)	fracţiunea nesaponificabilă a uleiului de cafea (*Coffea arabica*)	R. O. Bengis şi R. I. Anderson (1932); A. Wettstein şi colab. (1943, 1945); C. Djerassi şi colab. (1955, 1959)
	,,	C. Djerassi şi colab. (1959/60); H. P. Kaufmann şi A. K. Sen Gupta (1963, 1964)
—	scoarţa de *Pinus contorta*	J. W. Rowe şi J. H. Scroggins (1964)
—	scoarţa de *Pinus contorta*	J. W. Rowe şi J. H. Scroggins (1964)

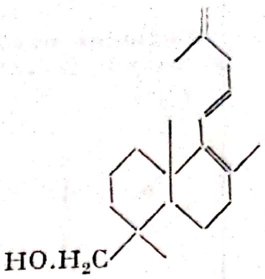
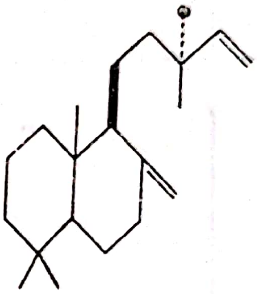
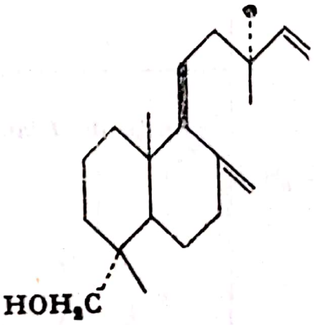
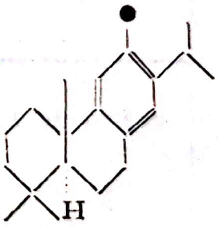
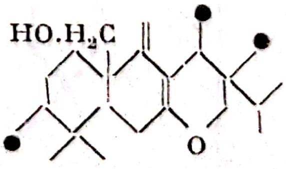
Denumirea substanței	Formula chimică
Eliotinol	
Epimanool	
Hidroxi-epimanool	
Feruginol	
Graianol	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
$[\alpha]_D + 12{,}2°$	gumele de *Pinus elliotti*	E. M. Roberts şi R. V. Lawrence (1957)
p.t. 36,5–38,5°C $[\alpha]_D^{23} + 51°$	scoarţa de *Pinus contorta*	J. W. Rowe şi J. H. Scroggins (1964)
p.t. 113–114,5 °C $[\alpha]_D^{22} + 43°$	scoarţa de *Pinus contorta*	J. W. Rowe şi J. H. Scroggins (1964)
p.t. 57–59 °C $[\alpha]_D^{16} + 40{,}6°$ (etanol)	ulei eteric din răşina de *Podocarpus ferrugineus* şi *totara*, *Dacrydium cupressinum*, *Juniperus communis*	C. W. Brandt şi colab. (1939, 1952); J. B. Bredenberg şi J. Gripenberg (1956)
p.t. 198 °C $[\alpha]_D - 42°$	ulei eteric din frunzele de *Leucothoe grayana*	I. Iwasa şi colab. (1958)

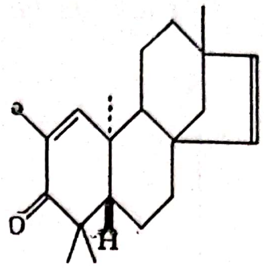
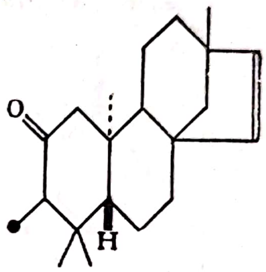
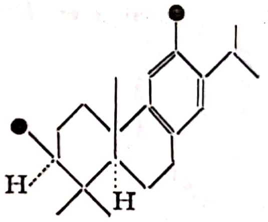
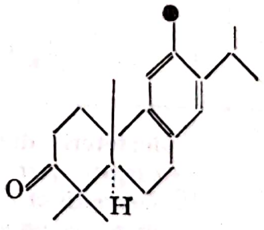
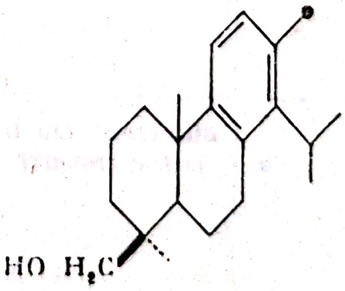
Denumirea substanței	Formula chimică
2-Hidroxistacha-1,15-dien-3-onă	
3-Hidroxistacha-15-en-2-onă	
Hinokiol	
Hinokionă	
Hidroxi-totarol	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 132 °C $[\alpha]_D$+49°	lemnul de *Spirostachys africana*	W. H. Baarschers şi colab. (1962)
p.t. 129 °C $[\alpha]_D$+30°	lemnul de *Spirostachys africana*	W. H. Baarschers şi colab. (1962)
p.t. 234—235 °C $[\alpha]_D^{20}$+74,4°	ulei eteric de *Chamaecyparis obtusa*, *Tetraclinus articulata*	Y. Yoshiki şi T. Ishiguro (1933); W. P. Campbell şi D. Todd (1940); J. L. Chow şi H. Erdtman (1960, 1962)
p.t. 188—189 °C $[\alpha]_D^{20}$+103,38°	ulei eteric de *Chamaecyparis obtusa*, *Tetraclinus articulata*	Y. Yoshiki şi Ishiguro (1933); G. Fukui şi T. Chikamori (1939); Y. L. Chow şi H. Erdtmann (1960, 1962)
p.t. 230—231 °C $[\alpha]_D^{17}$+41,9°	*Podocarpus totara*	E. Wenkert şi P. Beak (1961); R. C. Cambie şi N. Mander (1961)

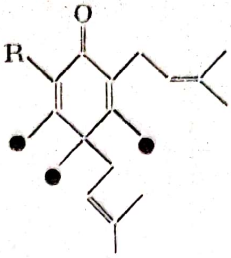
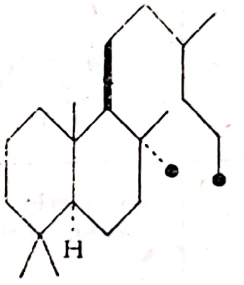
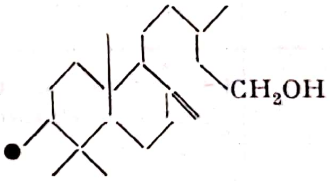
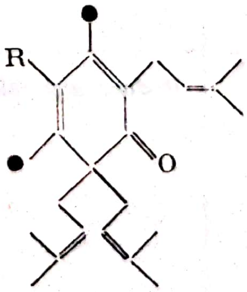
Denumirea substanței	Formula chimică
Humulona (I), cohumulona (II) și adhumulonă (III)	 R= I. $COCH_2CH(CH_3)_2$ II. $COCH(CH_3)_2$ III. $\mathrm{CO\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH_2CH_3}$
Labdan-8α,15-diol	
Labd-8(20)-en-3β, 15-diol	
Lupulonă (I) și colupulonă (II)	 R= I. $COCH_2CH(CH_3)_2$ II. $COCH(CH_3)_2$

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
I. p.t. 63–65 °C $[\alpha]_D^{20}$ −212° (etanol) II. ulei $[\alpha]_D$ −195° (metanol)	rășinile de hamei (*Humulus lupulus*)	G. A. Howard și colab. (1952, 1954); J. O. Harris (1956)
p.t. 83–84 °C	frunzele de *Aeonium lindleyi*	J. Baker și colab. (1962)
p.t. 114 °C $[\alpha]_D$ +29°	scoarța de *Araucaria imbricata*	G. Chandra și colab. (1964)
I. p.t. 90–93 °C II. p.t. 91–93 °C	frunzele de *Aeonium lindleyi*	W. Wöllmer (1916, 1925); G. A. Howard și colab. (1952, 1955, 1956); W. Riedl și J. Nickl (1955)

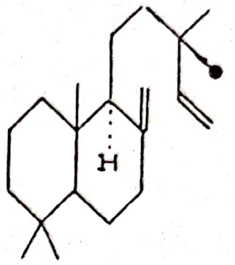
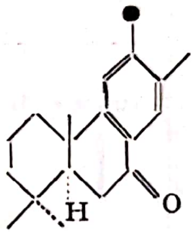
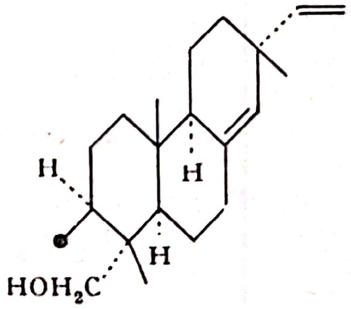
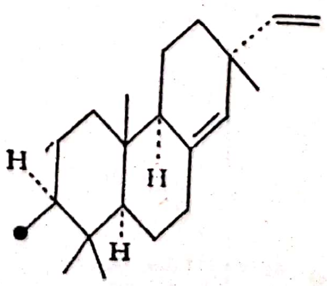
Denumirea substanței	Formula chimică
Manool	
Nimbiol	
Sandaracop ima-radien-3β—18-diol	
Sandaracopimaradien-3β-ol	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 53 °C $[\alpha]_D^{19} + 30{,}4°$ (etanol)	ulei eteric de *Dacrydium biforme* şi alte sp.	J. R. Hosking şi C. W. Brandt (1935); O. Jeger şi colab. (1947); C. W. Brandt şi B. R. Thomas (1952)
p.t. 250 °C $[\alpha]_D + 32{,}3°$ (cloroform)	ulei eteric din scoarţa de *Melia azadirachta*	S. N. Choudhuri şi colab. (1959); P. Sengupta şi colab. (1960)
p.t. 152—153 °C $[\alpha]_D - 18{,}5°$	lemnul de *Xylia dolabriformis*	R. A. Laidlaw şi J. W. W. Morgan (1963)
p.t. 126,5—127,5 °C $[\alpha]_D - 19{,}5°$	lemnul de *Xylia dolabriformis*	R. A. Laidlaw şi J. W. W. Morgan (1963)

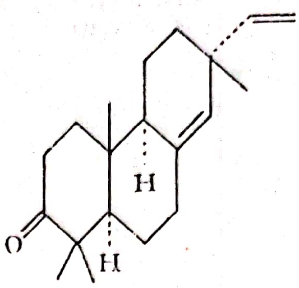
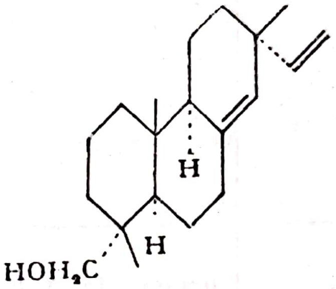
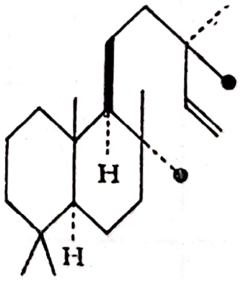
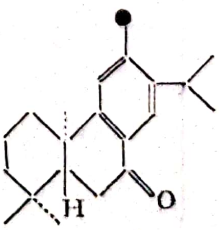
Denumirea substanței	Formula chimică
Sandaracopimaradien-3-onă	
Sandaracopinarinol	
Sclareol	
Sugiol (9-Cetoferuginol)	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 59—60 °C $[\alpha]_D -56°$	lemnul de *Xylia dolabriformis*	R. A. Laidlaw și J. W. W. Morgan (1963)
p.t. 59—60 °C	lemnul de *Cryptomeria japonica*	Sh. Nagahama (1964)
p.t. 104—106 °C $[\alpha]_D^{20} -6,2°$ (etanol)	ulei eteric de *Salvia sclarea*	Y. Volmar și A. Jermstad (1928); L. Ruzicka și colab. (1938, 1942); G. Büchi (1947); M. Souček și P. Vlad (1963)
p.t. 283—290 °C $[\alpha]_D^{20} +34,35°$ (piridină)	rășina de *Cryptomeria japonica, Juniperus communis, Melia azadirachta* și de *Dacrydium cupressimum*	S. Keimatsu și colab. (1937); C. W. Brandt și B. R. Thomas (1952); J. B. Bredenberg și J. Gripenberg (1954); P. Sengupta și colab. (1960)

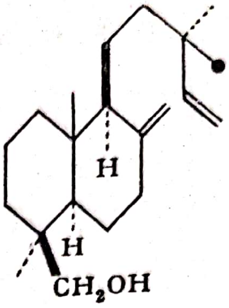
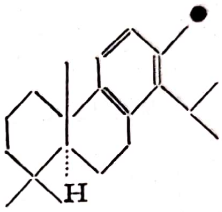
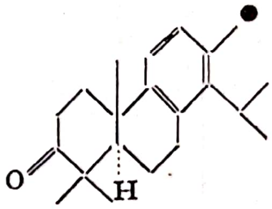
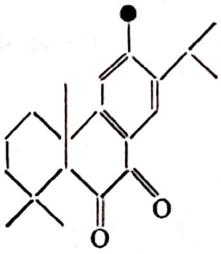
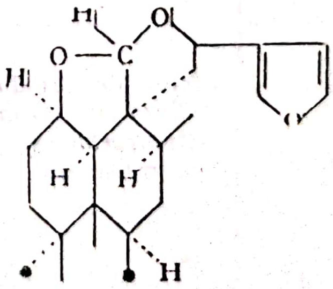
Denumirea substanţei	Formula chimică
Torulosol	
Totarol	
Totarolonă	
Xantoperol	
Aldehide	
Cascarilină	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 110—111 °C $[\alpha]_D + 31°$ (cloroform)	*Cupressus torulosa*	C. Enzell (1961)
p.t. 132 °C $[\alpha]_D^{20} + 41,3°$ (etanol)	rășina de *Podocarpus totara* și *ferruginea, Dacrydium cupressium*	C. W. Brandt și B. R. Thomas (1952); J. A. Barltrop și N. A. J. Rogers (1957); R. C. Cambie și L. N. Mander (1962)
p.t. 188—189 °C $[\alpha]_D + 102°$	lemnul de *Tetraclinis articulata*	J. L. Chow și H. Erdtman (1960)
p.t. 255—270 °C $[\alpha]_D + 132,5°$ $(\pm 2,5°)$	lemnul de *Juniperus communis*	J. B. Bredenberg (1957)
p.t. 160,5—162 °C $[\alpha]_D - 11°$	scoarța de *Croton eleuteria* (substanță amară)	C. și E. Mylius (1873); Naylor și Littlefield (1896); J. S. Birtwistle și colab. (1962)

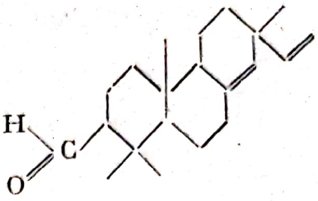
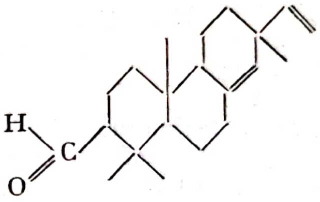
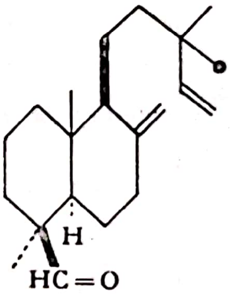
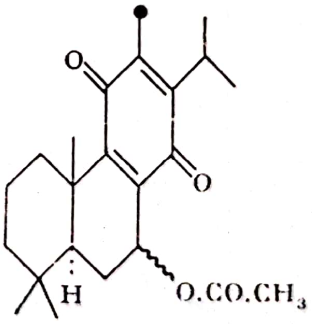
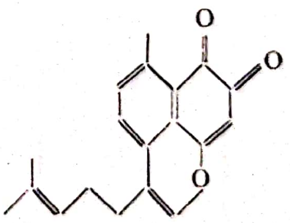
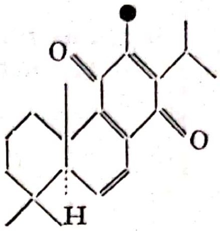
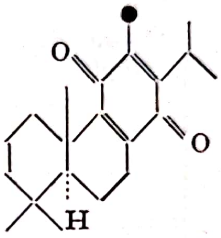
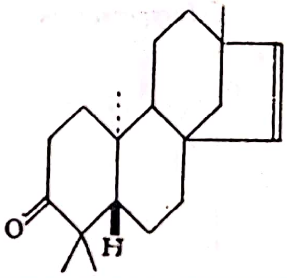
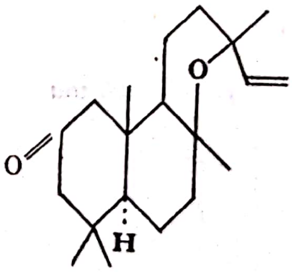
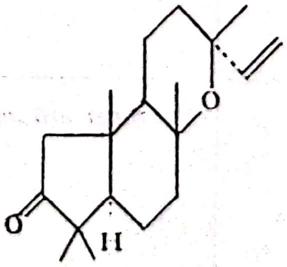
Denumirea substanței	Formula chimică
Criptopinonă (Dextro-pimarinal)	
Izodextropimarinal	
Torulosal	
Chinone și cetone	
9-Acetoxiroileanonă	
Biflorină	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 50–52 °C	rășina de *Pinus silvestris, palustris* și *ellioti*	N. A. Sörensen și T. Bruun (1948); D. H. R. Barton și colab. (1953); E. M. C. Roberts și R. V. Lawrence (1956)
p.t. 50–52 °C	rășina de *Pinus palustris* și *ellioti*	G. C. Harris și Th. F. Sanderson (1948); E. M. C. Roberts și R. V. Lawrence (1956)
lichid n_D^{25} 1,521 $[\alpha]_D + 29°$ (cloroform)	*Cupressus torulosa*	C. Enzell (1961)
p.t. 212–214,5 °C $[\alpha]_D - 14°$	*Inula royleana*	O. E. Edwards și colab. (1962)
p.t. 159–160 °C	*Capraria biflora*	O. G. de Lima și colab. (1958); J. Cornin și colab. (1963)

Denumirea substanței	Formula chimică
9-Dehidroroileanonă	
Roileanonă	
Stachenonă	
Oxizi Ceto-manoil-oxid	
Colensenonă	

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 166–168 °C	*Inula royleana*	O. E. Edwards şi colab. (1962)
p.t. 181,5–183 °C $[\alpha]_D +134°$	*Inula royleana*	O. E. Edwards şi colab. (1962)
p.t. 35–36,5°C $[\alpha]_D +22°$ (cloroform)	lemnul de *Spirostachys africana*	W. H. Baarschers şi colab. (1962)
p.t. 76–77 °C $[\alpha]_D^{13} +40,4°$ (etanol)	*Dacrydium colensoi*	J. R. Hosking şi C. W. Brandt (1934–1936)
p.t. 99–100 °C	*Dacrydium colensoi*	P. K. Grant şi R. M. Carman (1962)

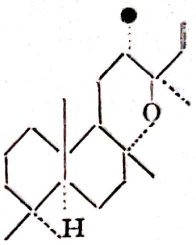
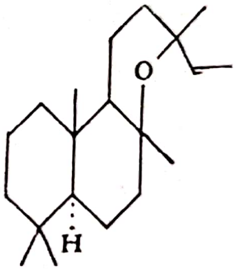
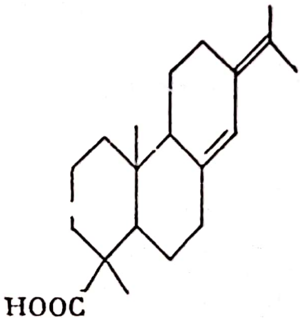
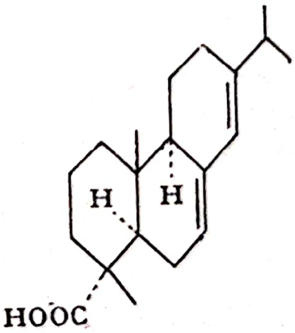
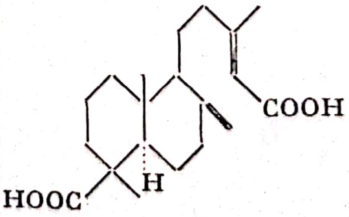
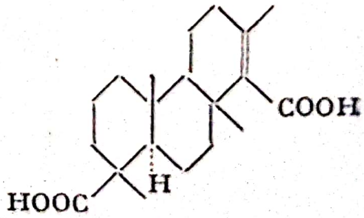
Denumirea substanței	Formula chimică
12-α-Hidroxi-13-epimanoil-oxid	
Manoil-oxid	
Acizi rezinici	
Acid abietic (I) și neoabietic (II)	 II  I
Acid agatenic și izoagatenic	 și 

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 141—142°C	*Nicotiana tabacum* (din Turcia)	J. A. Giles și colab. (1962)
p.t. 29 °C $[\alpha]_D^{13}$ +19,6° (etanol)	*Dacrydium colensoi*	J. R. Hosking și C. W. Brandt (1934—1936)
I. p.t. 170—174 °C $[\alpha]_D$ —106° II. p.t. 167—169°C $[\alpha]_D^{24}$ +159 °C	colofoniu, *Pinus palustris, abies*	II. J. M. Frey și R. Lombard (1950); G. W. Pigulevski și W. G. Costenco (1960)
p.t. 204 °C $[\alpha]_D$ +52—... +58° și p.t. 287—288 °C $[\alpha]_D$ +12,84°	copalul cauri din *Dammara australis* și *orientalis*	A. Tschirch și B. Niederstadt (1901); L. Ruzicka și colab. (1929, 1931, 1938, 1941, 1948)

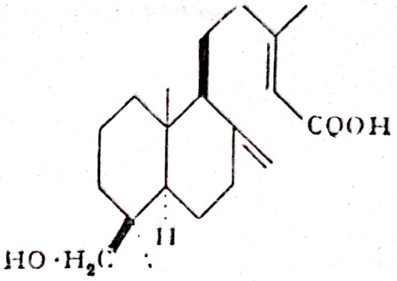
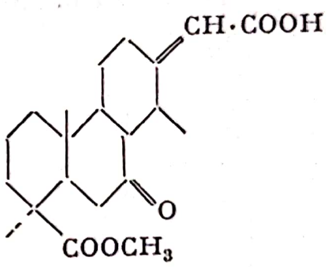
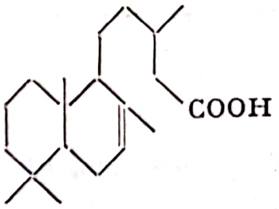
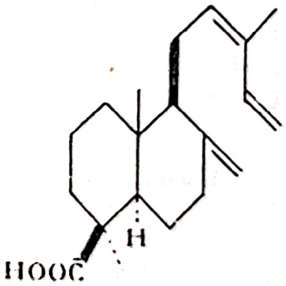
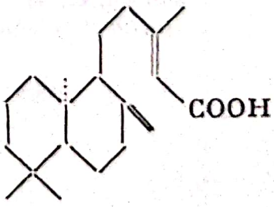
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid agatolic	
Acid cassamic	
Acid cativic	
Acid comunic (identic cu ac. elliotinoic)	
Acid copalic	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 184–186°C $[\alpha]_D + 42°$ (etanol)	Copal de Manila	C. Enzell (1961)
p.t. 218–219 °C $[\alpha]_D^{22} - 70°$ (cloroform)	*Erythrophleum guineense*	G. T. Chapman şi colab. (1964/ /65)
p.t. 80–82 °C $[\alpha]_D - 6{,}54°$	oleorezine exudate de *Prioria capaifera*	N. L. Kalman (1938); F. W. Grant ir. şi H. H. Zeiss (1954)
sarea de sodiu p.t. 228–230 °C $[\alpha]_D + 25°$	scoarţa de *Juniperus communis* şi alte specii de *Juniperus*	V. P. Arya şi colab. (1961/1962) N. M. Joye şi colab. (1965)
$[\alpha]_D - 6{,}9°$	copalul de *Hymenaea courbaril*	T. Nakano şi C. Djerassi (1961)

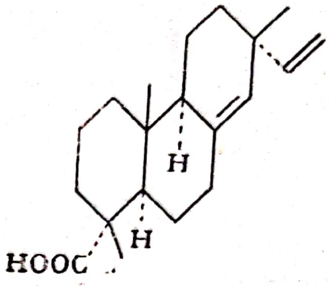
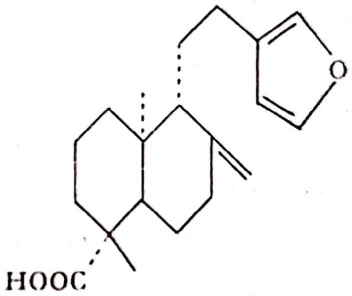
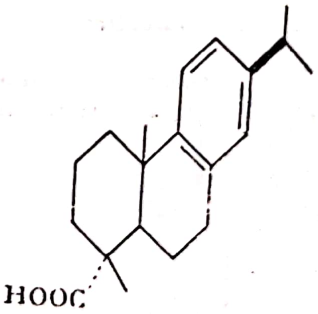
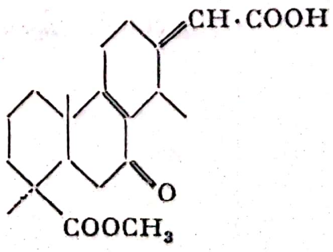
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid criptopinaric (Acid sandaracopinaric)	
Acid danielic	
Acid dehidroabietic	
Acid dehidrocassamic	 CH·COOH O COOCH₃

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 170–173 °C $[\alpha]_D^{19} -19,7°$	rășina de *Tetraclinis articulata*	V. Galik și colab. (1960) O. E. Edwards și colab. (1960) ; V. P. Arya și colab. (1961) ; K. W. Apsimon și colab. (1961)
p.t. 129–130,5°C $[\alpha]_j -58°$	*Daniella oliveri*	J. Heuser și R. Lombard (1961) ; F. Lederer și G. Ourisson (1961)
p.t. 173–173,5°C $[\alpha]_D^{52} +62°$ (etanol)	ulei eteric din rășina de *Pinus palustris* și *silvestris*	K. Pajari (1943) ; G. C. Harris (1948) ; H. H. Bruun (1955)
p.t. 191–192 °C $[\alpha]_D^{22} +40°$ (etanol)	*Erythrophleum guineense*	G. T. Chapman și colab. (1964/65)

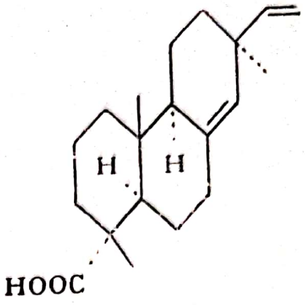
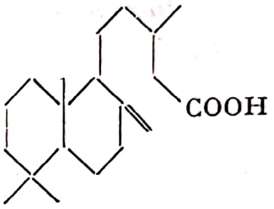
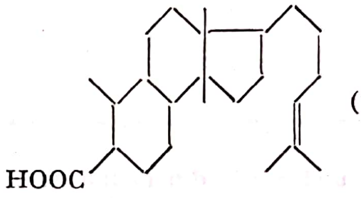
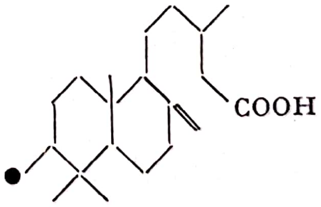
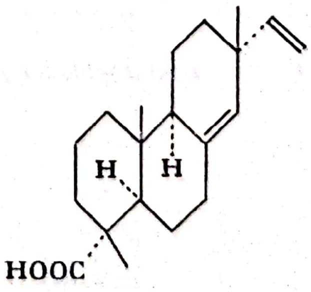
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid dextropimaric	
Acid eperuic	
Acid gascardic	 (formulă probabilă)
Acid 3β-hidroxi-labd-8(20)-en-15-oic	
Acid izodextropimaric (Acid miropinic)	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 217–219 °C $[\alpha]_D + 79°$ (etanol)	rășina de *Pinus maritima, palustris* și *caribaea*	Cailliot (1874); G. C. Harris și colab. (1948); H. H. Bruun (1955); G. W. Milne și H. Smith (1961)
p.f. $_{0,7}$ 190 °C	oleorezine din *Eperua falcata* și alte specii	F. E. King și G. Jones (1955); J. D. Cocker și T. G. Halsall (1956)
p.t. 123–124 °C	guma-lac de *Gascardia madagascariensis*	G. Brochère și J. Polansky (1960)
	scoarța de *Araucaria imbricata*	G. Chandra și colab. (1964)
p.t. 162–164 °C $[\alpha]_D$ 0°	rășina de *Pinus palustris, Podocarpus ferruginea, Dacrydium biforme* și *kirkii, Juniperus japonica*	C. W. Brandt și L. G. Neubauer (1940); G. C. Harris și colab. (1948); H. H. Bruun (1955); D. E. Edwards și R. Howe (1959); G. W. Milne și H. Smith (1961); W. Antkowiak și colab. (1962)

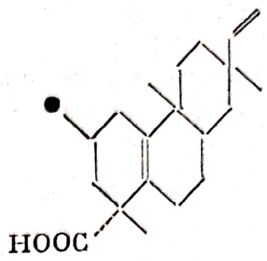
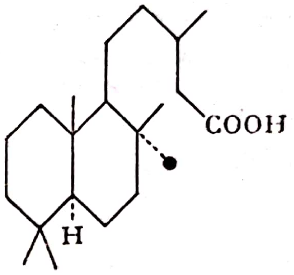
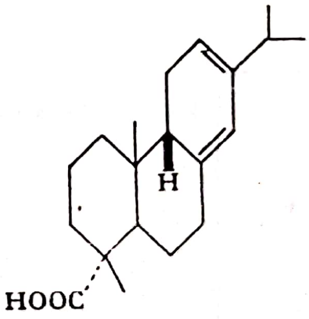
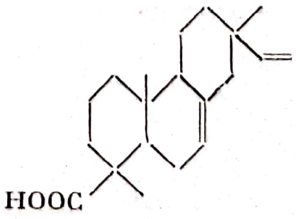
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid izorosenolic	
Acid labdanolic	
Acid levopimaric	
Acid neoizodextropimaric	 (structură probabilă)

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 193 °C	mediile de cultură de *Trichotecium roseum*	A. J. Scott şi D. W. Young (1964)
p.t. 114–115 °C $[\alpha]_D -7°$ (cloroform)	guma de labdanum din *Cistus oretiens* şi *ladaniferus*	J. D. Cocker şi T. G. Halsall (1956)
p.t. 148–152 °C $[\alpha]_D -279{,}2°$ (etanol)	răşini de *Pinaceae* (*Pinus maritima, palustris* etc.)	A. Vesterberg (1886/87); L. Ruzicka şi colab. (1947); G. C. Harris şi T. F. Sanderson (1948)
p.t. 162,5–165°C $[\alpha]_D -18{,}9°$	fructele de *Juniperus rigida* şi *conferta*	C. Ukita şi colab. (1952–1956); O. E. Edwards şi R. Howe (1958)

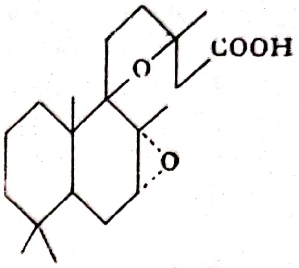
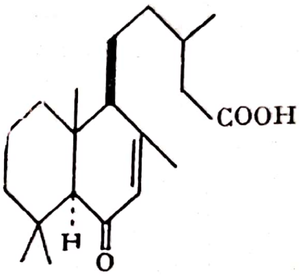
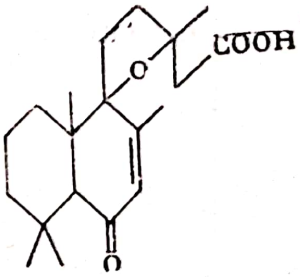
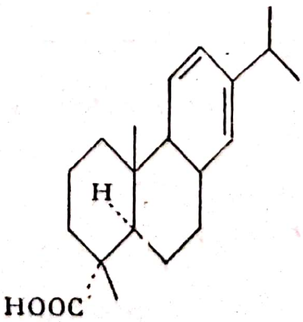
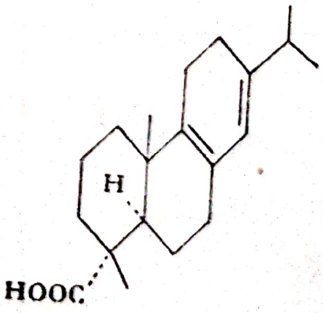
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid 7α, 8α-oxidodihidrogrindelic	
Acid 6-oxocativic	
Acid 6-oxogrindelic	
Acid palustric	 sau 

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
Ester metilic, p.f. 59–60 °C $[\alpha]_D$ – 82,1°	rășina de *Grindelia robusta*	L. Mangoni și M. Belardini (1962)
p.t. 45–46 °C $[\alpha]_D$ + 13°	guma de labdanum din *Cistus cretiens* și *ladaniferus*.	T. G. Halsall și M. Moyle (1960)
Ester metilic, p.f. 73–74,5 °C	rășina de *Grindelia robusta*	L. Mangoni și M. Belardini (1962)
p.t. 162–167 °C $[\alpha]_D$ + 71,6°	oleorezine de *Pinus palustris, caribaca* și *silvestris*	V. M. Loeblich și colab. (1957); H. H. Bruun (1957); I. I. Bardîșev și V. V. Kohomskaia (1958); W. H. Schuller și colab. (1959); N. M. Joye și R. V. Lawrence (1961)

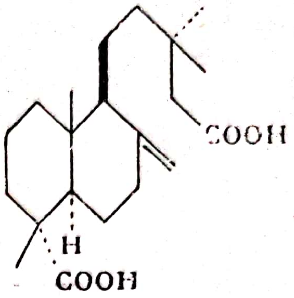
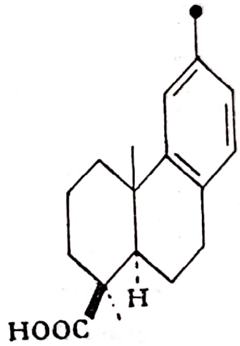
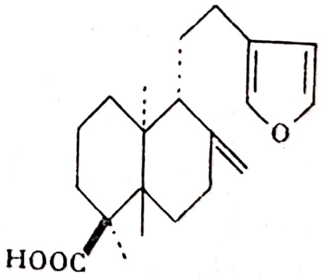
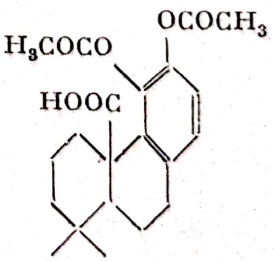
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid pinifolic	
Acid podocarpic	
Acid polialtic	
Acid rezinic din Salvia	 OCOCH₃ H₃COCO HOOC

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 194–195 °C $[\alpha]_D + 26°$ (etanol)	acele de *Pinus silvestris*	C. Enzell şi O. Theander (1962)
p.t. 187–193 °C $[\alpha]_D + 136°$ (etanol)	răşina de *Podocarpus cupressina* var. *imbricata*, *Dacrydium cupressinum*	A. C. Oudemans (1873); I. R. Sherwood şi W. F. Short (1933); R. D. Haworth şi B. P. Moore (1946); F. E. King şi colab. (1956)
p.t. 102 °C	*Polyalthia fragrans*	K. W. Gopinath şi colab. (1961)
p.t. 196–215 °C (desc.)	frunzele de *Salvia officinalis*	H. Linde (1964)

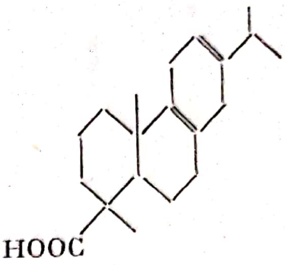
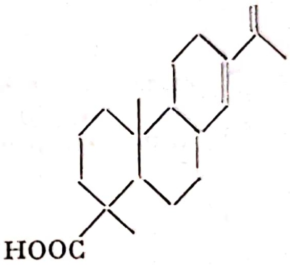
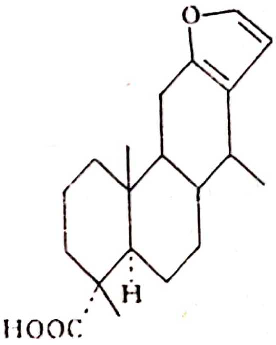
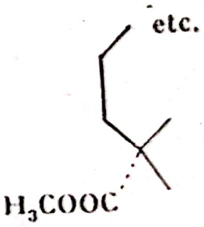
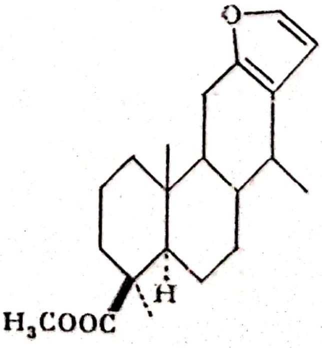
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid α-sapinic	
Acid telo-abietic (izoabietic)	
Acid vinhaticoic (I) și esterul metilic (II)	 I  II
Acid vouacapenic, ester metilic	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 144—148 °C $[\alpha]_D$ — 64°	rășini de *Pinus* dif. specii	Dupont (1921); V. N. Krestinski și colab. (1933)
p.t. 151—153 °C $[\alpha]_D$ + 60°	rășini de *Pinaceae*	M. Tsutsui (1950)
I. p.t. 153—154°C $[\alpha]_D$ +73° II. p.t. 108 °C $[\alpha]_D^{18}$ + 67° (cloroform)	lemnul de *Chloroleucon vinhatico* și de *Plathymenia reticulata*	E. F. King și colab. (1953, 1955, 1958)
p.t. 103—104 °C $[\alpha]_D$ + 101°	lemnul de *Vouacapoua americana* și *macropetala*	D. B. Spoelstra (1930); F. E. King și colab. (1955)

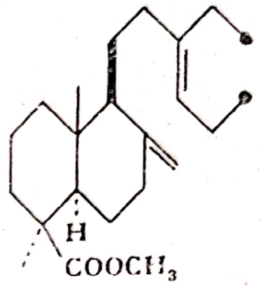
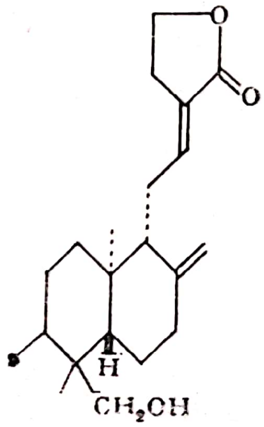
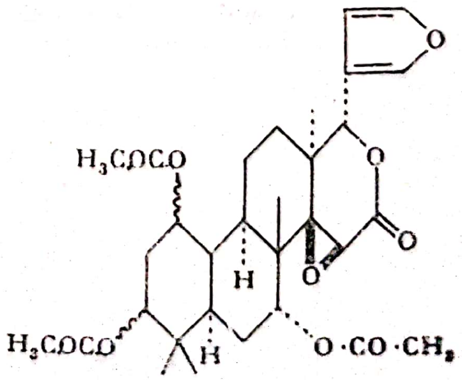
Denumirea substanţei	Formula chimică
Metil-sciadopat	
Lactone	
Andrografolid	
Chivorină	 O H$_3$COCO O O H O H$_3$COCO H O·CO·CH$_3$

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 108,5°C $[\alpha]_D$ — 0,7°	lemnul de *Sciadopitys verticillata*	**M. Sumimoto** şi **Y. Tanaka** (1963)
p.t. 230—231 °C $[\alpha]_D$ — 127°	*Andromeda dealbata*	**M. P. Cava** şi **B. Weinstein** (1959, 1962/63)
p.t. 256—263 °C $[\alpha]_D$ — 42°	lemnul de *Khaya ivorensis*	**C. W. L. Bevan** şi colab. (1962)

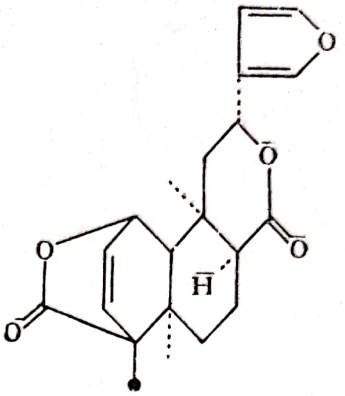
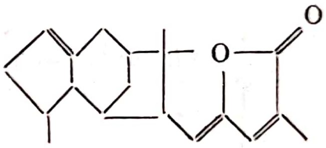
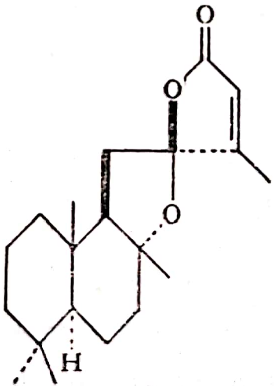
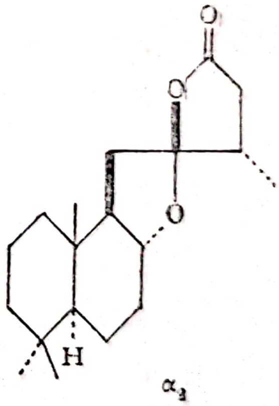
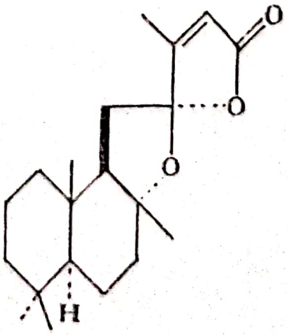
Denumirea substanței	Formula chimică
Columbină	
Ermolactonă	
α-Levantenolidă și α$_2$-Levantenolidă	 α  α$_2$
β-Levantenolidă	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 201 °C $[\alpha]_D + 52°$	ulei eteric din rădăcinile de *Jathrorrhiza palmata*	K. Feist şi colab. (1935); F. Wessely şi colab. (1935) D. H. R. Barton şi colab. (1956); K. H. Overton şi colab. (1960/61); B. Weinstein şi S. S. Malhotra (1962)
p.t. 139 °C $[\alpha]_D^{25} - 251°$	*Ermophila freelingii*	A. J. Birch şi colab. (1963)
α p.t. 210 °C $[\alpha]_D^{25} + 60,4°$ (cloroform) α_2 p.t. 145 şi 165 °C p.t. 208–209 °C $[\alpha]_D^{24} - 59,6°$ (cloroform)	tutun turcesc	J. A. Giles şi J. N. Schumacher (1961); J. A. Giles şi colab. (1963)

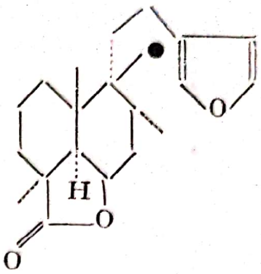
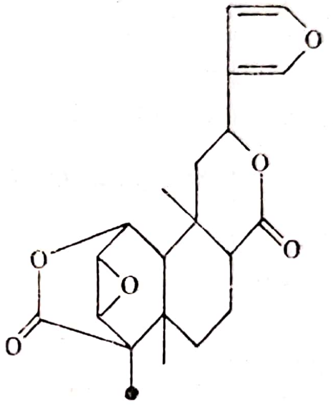
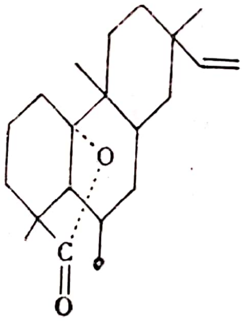
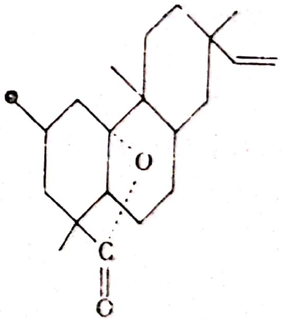
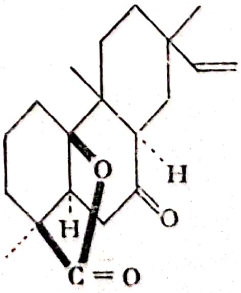
Denumirea substanţei	Formula chimică
Marubiină	
Palmarină	
Rosenololactonă	 şau 
Rosenonolactonă	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 158–160 °C $[\alpha]_D^{24}$ +45° (acetonă)	*Marrubium vulgare, Ballota foetida, Leonotis leonurus*	E. Harms şi Mein (1855); L. I. şi F. Mercier (1932); F. Holles şi colab. (1939); W. Cocker şi colab. (1953); D. G. Hardy şi W. Rigby (1953); W. H. Castine şi colab. (1961); D.E.A. Rivett (1964)
p.t. 253–258°C $[\alpha]_D$+17° (piridină)	rădăcinile de *Jathrorrhiza palmata*	D. H.R. Barton şi colab. (1962)
p.t. 222°C	miceliul de *Trichothecium roseum* din mere intrate în putrefacţie	A. Robertson şi colab. (1949); A. Harris şi colab. (1958)
p.t. 214 °C $[\alpha]_D^{20}$ −107,5° (cloroform)	miceliul de *Trichothecium roseum* din mere intrate în putrefacţie	A. Robertson şi colab. (1949); A. Harris şi colab. (1958); W. B. Walley şi colab. (1959)

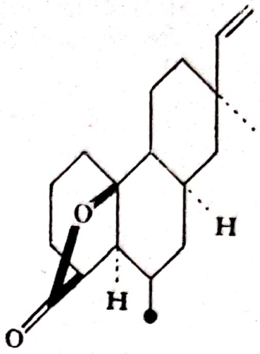
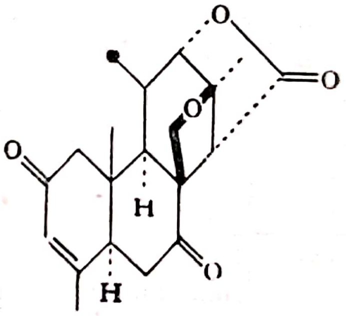
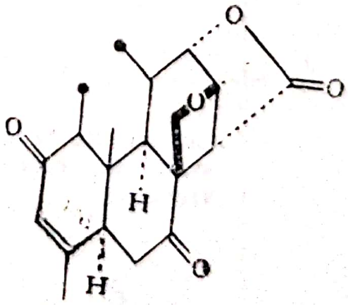
Denumirea substanței	Formula chimică
Rosololactonă	
Samaderină B	
Samaderină C	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 186°C $[\alpha]_D^{18}+6{,}3°$	*Trichothecium roseum*	A. Harris şi colab. (1958); A. I. Scott şi colab. (1964)
—	scoarţa de *Samadera indica*	J. Zylber şi J. Polonsky (1964)
—	scoarţa de *Samadera indica*	J. Zylber şi P. Polonsky (1964)

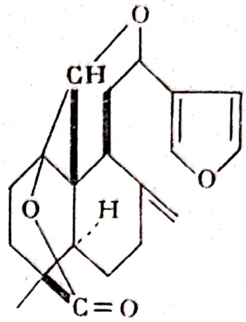
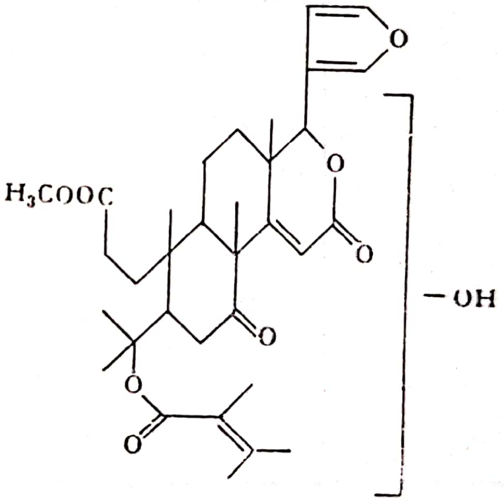
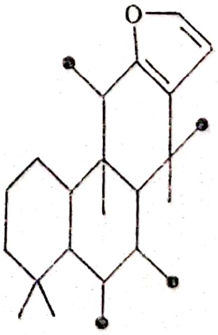
Denumirea substanţei	Formula chimică
Sciadină	
Svietenină	 (structură probabilă)
Furano-derivaţi γ-Cesalpină (principiu amar)	

Tabela 34 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 160°C $[\alpha]_D +10,3°$	lemnul de *Sciadopitys verticillata*	M. Sumimoto (1963)
p.t. 260 °C $[\alpha]_D^{20} -168°$ (cloroform)	semințele de *Swietenia macrophylla King*	S. Ghosh și colab. (1960)
p.t. 251 °C $[\alpha]_D^{25} +40,7°$	*Cesalpina bonducella*	L. Canonica și colab. (1963)

TRITERPENOIDE

Triterpenii cu formula generală $C_{30}H_{48}$ şi derivaţii lor oxigenaţi constituie o grupă de numeroase substanţe intîlnite frecvent în organismele vii. Marea lor majoritate sînt substanţe policiclice. Se cunosc pînă în prezent numai cîţiva triterpeni aciclici naturali.

Unii din derivaţii hidroxilaţi cu C_{30} sau C_{31}, care nu răspund întru totul „regulei izoprenice'', prezintă un schelet ciclopentanoperhidrofenantrenic şi sînt din aceste motive încadraţi în grupa fitosterolilor (vol. I, p. 361). Alte substanţe cu structură triterpenoidică se găsesc în plante sub formă glicozidică (sapogenine). Acelea a căror existenţă sub formă de glicozizi este asigurată sînt tratate în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 785). În timpul din urmă au fost găsite triterpenoide libere şi sub formă de glicozizi în unele *Cactaceae*, îndeosebi în *Lemaireocereus* sp.

În cele ce urmează sînt prezentate triterpenoidele ce se găsesc în primul rînd în uleiuri eterice şi răşini, dar care apar şi ca însoţitori ai ceridelor, lipidelor, politerpenelor şi ai altor grupe de substanţe. După natura scheletului lor aceste triterpenoide se pot încadra în următoarele grupe : alifatice, tetraciclice şi pentaciclice (O. Yeger, 1950).

La cercetarea şi stabilirea structurii triterpenoidelor s-au aplicat în general metodele folosite în studiul celorlalte terpenoide. S-au executat cercetări sistematice privind corelaţii între structură şi spectrele în IR (G. Snatzke şi colab., 1962), cît şi corelaţii între structură şi spectrele de rezonanţă magnetică nucleară (J. M. Lehn, 1962; M. Shamma şi colab., 1962).

TRITERPENI. Se cunoaşte un singur triterpen alifatic **squalenul** (formula, tabela 35). Acesta a fost găsit mai întîi în regnul animal, în fracţiunea nesaponificabilă a uleiului din ficatul de rechin (Squalus) (M. Tsujimoto, 1916, 1920).

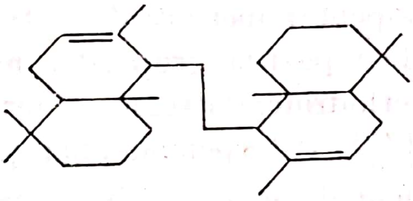
În regnul vegetal squalenul a fost găsit mai tîrziu în fracţiunea nesaponificabilă, antrenabilă cu vapori de apă, a multor uleiuri vegetale. Mai bogate în squalen sînt uleiul de măsline, de grîu şi de drojdie, mai sărace uleiul de soia, in etc. (H. Marcelet, 1936; K. Täufel şi colab., 1936; K. Täfel şi W. Heimann 1940; M. E. Wohlers de Almeida, 1952; W. Dickhart, 1955). În drojdia *Torulopsis utilis* squalenul formează 1/4 din nesaponificabile (R. Reichert, 1945). Structura squalenului natural (I. Heilbron, 1929) a putut fi confirmată prin sinteză, dovedindu-se că este forma trans-totală (P. Karrer şi colab., 1931, 1953; W. G. Dauben şi H. L. Bradlow, 1952; D. W. Dicker şi M. C. Whiting, 1956).

În timpul din urmă squalenul a fost găsit și în frunzele multor plante (S. Q. Alam și colab., 1962).

Squalenul constituie probabil un produs intermediar în biosinteza sterolilor care pornește de la acidul acetic (R. B. Woodward și K. Bloch, 1953; R. Tschesche și colab., 1955).

Squalenul adiționează 6 molecule de HCl pentru a da hexahidroclorura $C_{30}H_{56}Cl_6$, formată dintr-un amestec de 2 izomeri cu p.t. diferite (113—114 și 143—145 °C). Prin adiție de 6 molecule de brom squalenul formează dodecabromura $C_{30}H_{50}Br_{12}$.

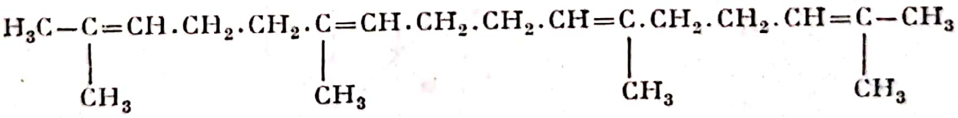
Prin tratare cu acid formic 98% squalenul trece prin ciclizare în tetraciclosqualen (I. M. Heilbron și colab., 1926).



Tetraciclosqualen

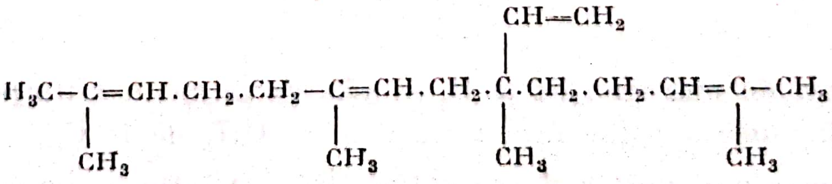
În contact cu acid perbenzoic sau alți peracizi, squalenul se epoxidează în etape cu formare de di- tetra- și hexaepoxisqualen și diepoxitetraciclosqualen (B. L. van Duuren și F. L. Schmitt, 1960).

Înrudite structural și biogenetic cu squalenul sînt hidrocarburile polienice **digeranilul** și **izodigeranilul** izolate din uleiul de bergamot (F. Šorm și colab., 1961) și preparate mai de mult prin sinteză (D. Barnard și L. Baleman, 1950)



$$H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

Digeranil (p.f. 190°/10 mm)



$$H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.\overset{CH=CH_2}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}.CH_2.CH_2.CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

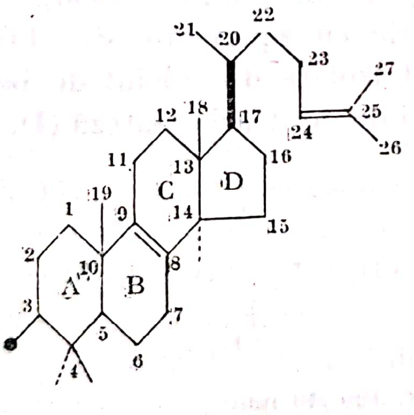
Izodigeranil (p.f. 185°C/10 mm)

Se mai cunosc cîțiva triterpeni pentaciclici, rar întîlniți în natură, ca taraxerenul, fernenul și diploptenul (tabela 35).

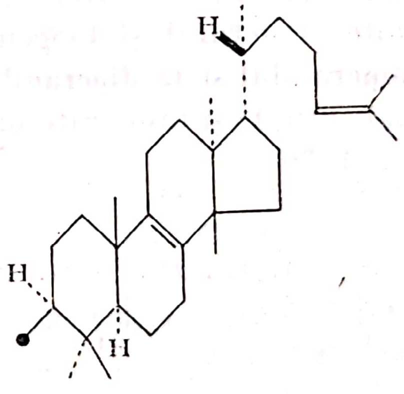
TRITERPENOIDE OXIGENATE. În uleiuri eterice, rășini și în diferite organe vegetale se găsesc numeroase triterpenoide oxigenate. Unele din acestea sînt cunoscute încă mai demult, ca de exemplu betulina (Lowitz, 1788), acidul ursolic, numit mai întîi ursonă (H. Trommesdorf, 1854), acidul bosvelic (A. Tschirch și Halberg, 1898) etc., dar structura lor a putut fi lămurită abia în timpul din urmă.

După scheletul lor triterpenoidele oxigenate se grupează în tetraciclice și pentaciclice. Triterpenoidele tetraciclice sînt înrudite cu fitosterolii (vol. I, p. 361) putînd fi considerați (cu excepția onocerolului) ca derivînd ca și acestea de la ciclopentanoperhidrofenantren; ele se deosebesc de fitosteroli prin numărul și poziția grupărilor metilice grefate direct pe scheletul ciclopentanoperhidrofenantrenic și prin numărul atomilor de carbon din moleculă (30 C la triterpenoide, mai puțin de 30 C la steroli).

Majoritatea triterpenoidelor tetraciclice se pot încadra în două grupe, grupa lanosterolului și grupa eufolului, care se deosebesc între ele prin configurația sterică



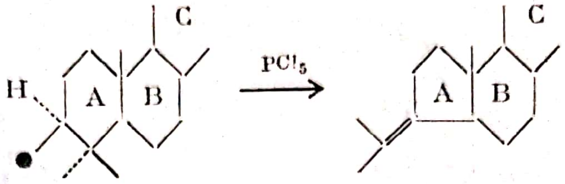
Lanosterol



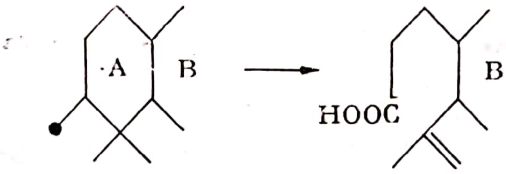
Eufol

Atomul de hidrogen de la C_5 se găsește la toate triterpenoidele tetraciclice în poziția trans față de gruparea CH_3 de la C_{10}.

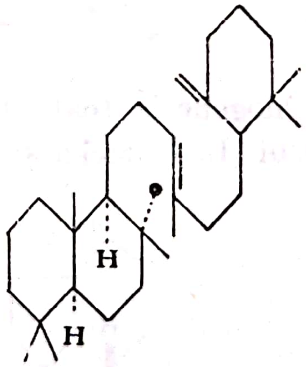
O reacție deosebit de caracteristică triterpenoidelor este aceea pe care o suferă alcoolii 3β-ecuatoriali, la tratare cu pentaclorură de fosfor, care duce la o îngustare a ciclului A (A. Vesterberg, 1887 ; L. Ruzicka și colab., 1945, 1948 ; J. F. Biellmann și colab., 1962), conform reacției



În cazuri rare triterpenoidele tetraciclice sînt însoțite de derivați care apar în urma deschiderii unuia din cicluri, cum este acidul damarenolic (v. p. 1700), format în urma deschiderii oxidative a ciclului A



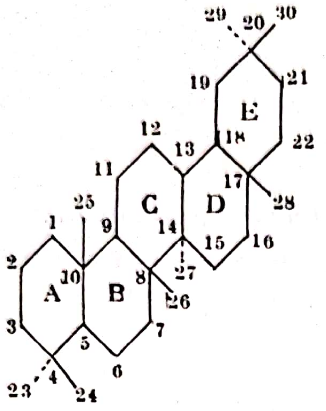
Se mai cunoaște o triterpenoidă naturală triciclică, numită **ambreină**, de origine animală, izolată din „ambra sură" produs de excreție al *Physeter macrocephalus* (L. Ruzicka și F. Lardon, 1946 ; E. Lederer și colab., 1946).



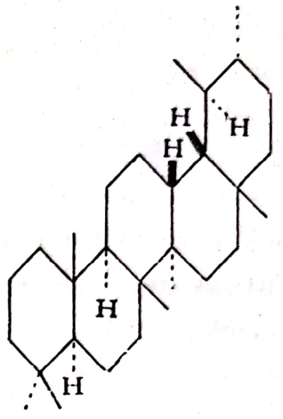
Ambreină

Unele triterpenoide tetraciclice se abat de la structura ciclopentanoperhidrofenantrenică ; acesta este cazul limoninei (lactonă), onocerolului etc. (tabela 35).

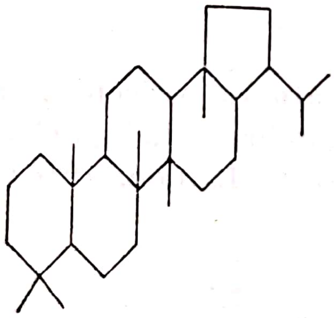
Triterpenoidele oxigenate pentaciclice cuprind patru grupe, care derivă de la hidrocarburile pentaciclice oleananul, ursanul, lupanul și hopanul.


29
20
30
19
21
E
18
22
12
13
11
17
28
25
C
D
1
9
14
15
16
2
10
8
27
A
B
26
3
5
7
6
23
4
24

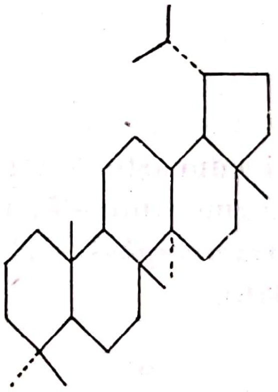
Oleanan



Ursan

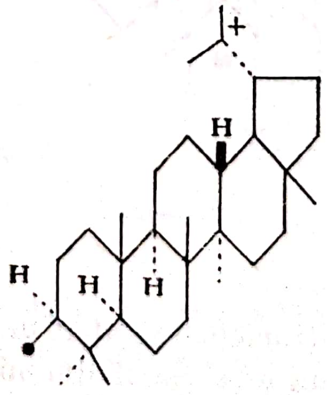


Hopan



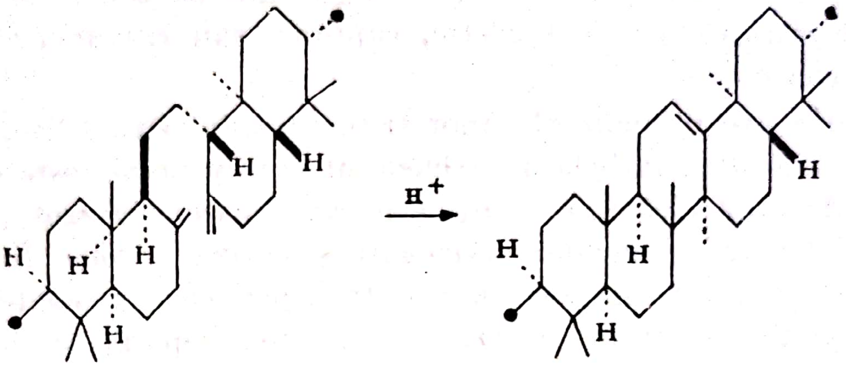
Lupan

Din punct de vedere biogenetic toate triterpenoidele pentaciclice derivă de la cationul prelupeol (L. Ruzicka și colab., 1953, 1955)



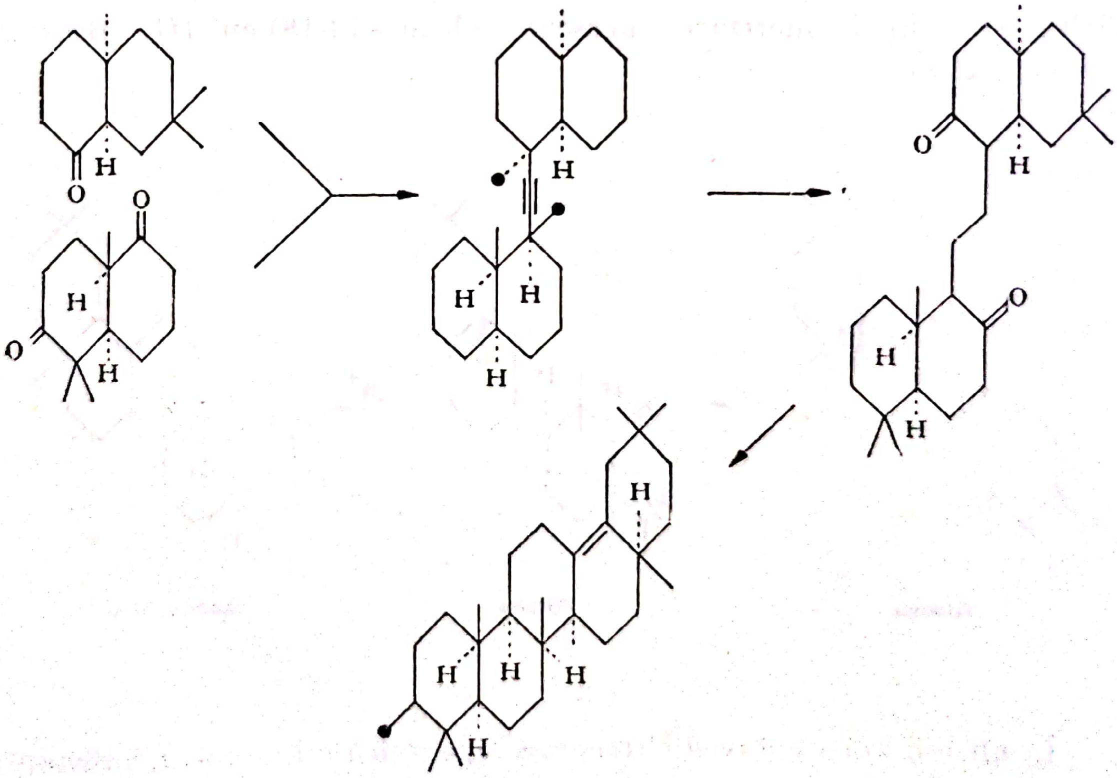
Cation prelupeol

Pentru problema sintezei triterpenoidelor pentaciclice este importantă constatarea că α-onocerolul tetraciclic suferă în mediu acid ciclizare cu formare de γ-onocerol pentaciclic (T. G. Halsall și D. B. Thomas, 1956)



α-Onocerol γ-Onocerol

Cercetări recente indică posibilitatea de a obține triterpenoide pentaciclice prin sinteză și plecînd de la cetone biciclice, cum ar fi de exemplu sinteza δ-amirinei conform următoarei scheme în care sînt redați numai principalii produși intermediari (F. Sondheimer și E. Ghera, 1962)



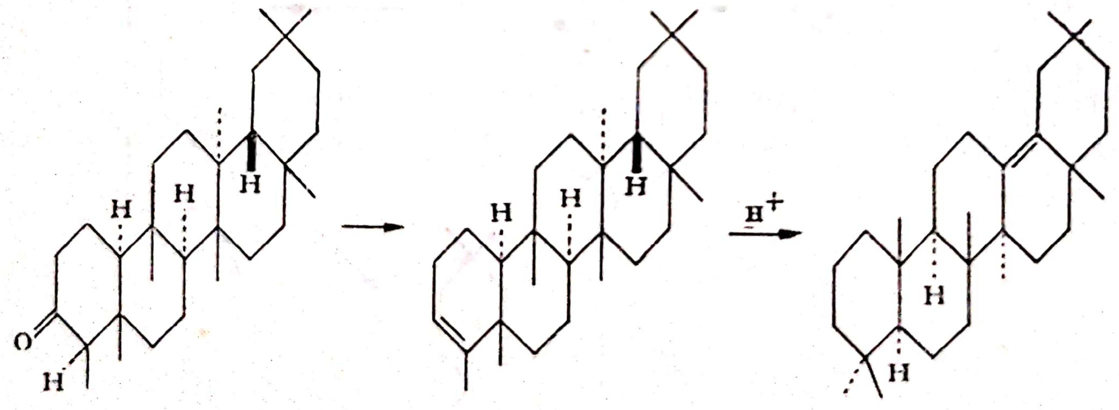
δ-Amirină

Marea majoritate a triterpenoidelor oxigenate naturale sînt nesaturate. Ele dispun de grupările funcționale $-OH$, $>C=O$ sau $-COOH$ care intră de preferință în poziția 3. În unele cazuri triterpenoidele oxigenate se găsesc sub formă de esteri, de exemplu acidul α- și β-bosvelic ca ester acetic, acidul siaresinolic ca ester cu acidul benzoic; amirinele sînt cîteodată esterificate cu acid acetic, capronic sau cinamic, eritrodiolul cu acid stearic etc.

În cazuri excepționale ale unor triterpenoide tetraciclice, cum sînt uscarina și uscaridina (tabela 35), scheletul triterpenoidic este esterificat cu o altă substanță ciclică, ce conține în cazul uscarinei azot și sulf. Se întîlnesc printre triterpenoidele oxigenate și cîteva lactone. În rășini se găsesc cîteodată împreună mai multe triterpenoide oxigenate înrudite structural. Astfel din rășina de Dammar au fost separați cromatografic (J. S. Mills și A. E. A. Werner, 1955) alcooli, cetone și acizi triterpenoidici, ca damarendiol, damaradienol, hidroxi-damarenonă, damaradienonă, acid damarenolic și acid damarolic.

Anumite triterpenoide oxigenate tetraciclice, ca acizii eburiolic, pinicolic și poliporenic (tabela 35) sînt sintetizate de către ciuperci.

Multe triterpenoide oxigenate se pot transforma relativ ușor prin desoxigenare în triterpeni. De exemplu din fridelină se obține fridelen și prin izomerizarea acestuia olean—13(18)-en (G. Brownlie și colab., 1955)



Fridelină Fridelen Olean-13(18)-en

În ultimii ani s-a dovedit structura epoxidică a limoninei, substanță amară din fructele citrice, precum și a abacunonei și nomilinei. Din betu-

Tabela 3

Principalele triterpenoide din u

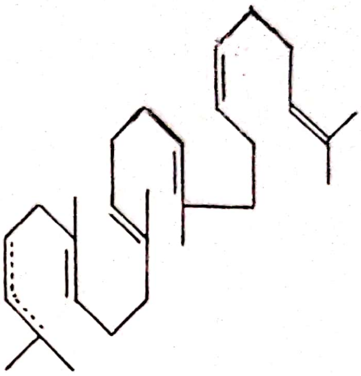
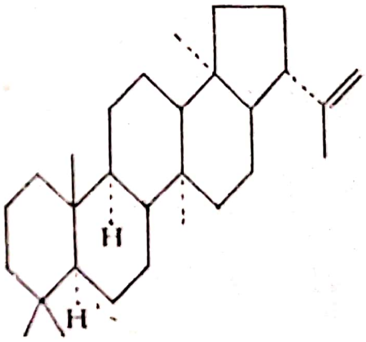
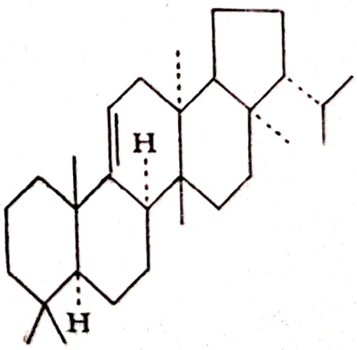
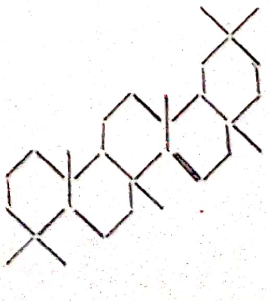
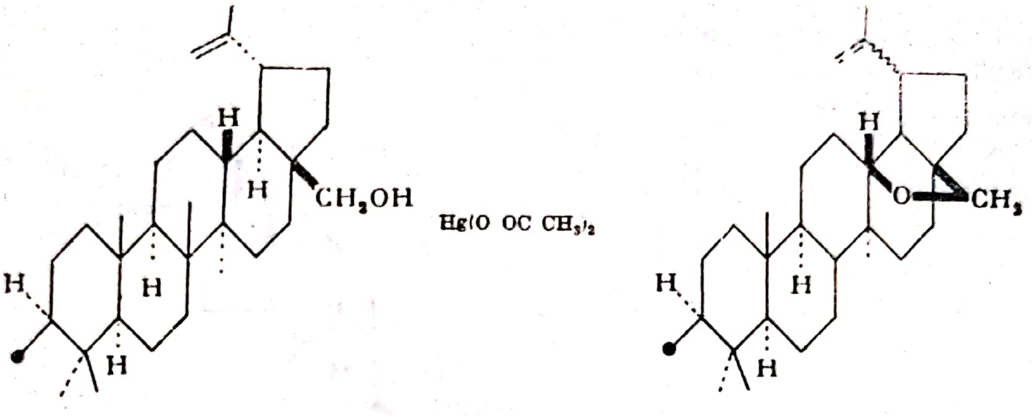
Denumirea substanței	Formula chimică	
Triterpeni		
Squalen		p. d n
Diplopten		
Fernen		p. (
Taraxeren		p.

Tabela 35

erpenoide din uleiuri eterice şi răşini

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{10}$ 262–264 °C d_{15} 0,8587 n_D^{20} 1,4965	ulei de măsline, griu, drojdie şi alte uleiuri	text, p. 1692
	Dryopteris crassirhizona	H. Ageta şi colab. (1963)
p.t. 170–171 °C $[\alpha]_D^{16}$ – 16,5^0 (cloroform)	*Dryopteris crassirhizona*	H. Ageta şi colab. (1963)
p.t. 237–238 °C	*Cladonia deformis*	T. Bruun (1954)

lină sub acțiunea acetatului mercuric s-a obținut epoxidul de betulină (J. M. Allison și colab., 1961)



Betulină

Epoxid de betulină

Numărul triterpenoidelor din regnul vegetal este probabil mult mai mare față de cel cunoscut pînă în prezent. În afară de triterpenoidele din tabela 35, a căror structură a putut fi lămurită, au mai fost izolate altele cu structură încă necunoscută sau insuficient precizată. Astfel din *Ceanothus americanus* a fost izolat un acid triterpenoidic pentaciclic C_{29} cu două grupări carboxilice, numit **acid ceanotenic**, a cărui structură nu este încă confirmată (P. de Mayo și A. N. Starratt, 1962).

Din frunzele de *Glycosmis arborea* au fost izolate două triterpenoide pentaciclice epimere, **arborinolul** și **izoarborinolul**, care par să constituie triterpenoide de tip nou, dar a căror structură nu este încă complet lămurită (C. Djerassi și colab., 1963).

Interesantă este constatarea făcută recent că triterpenoide ca de exemplu fridelina și probabil și alte terpenoide se găsesc și în cărbuni bruni (montanwax) (V. Jarolim și colab., 1962).

Pentru separarea triterpenoidelor pot servi metode cromatografice, de exemplu metoda cromatografiei pe hîrtie schimbătoare de ioni (R. Tschesche și colab., 1961).

TERPENOIDE SUPERIOARE

Mai nou s-au găsit în plante și terpenoide superioare formate din mai mult de 6 unități izoprenice. Astfel din uleiul eteric din frunzele de tutun a fost izolată o terpenoidă aciclică numită **solanesol** (R. L. Rowland și

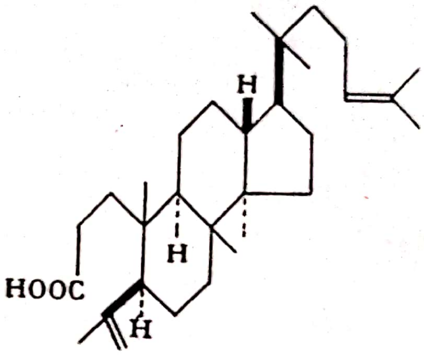
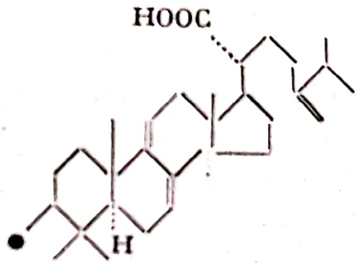
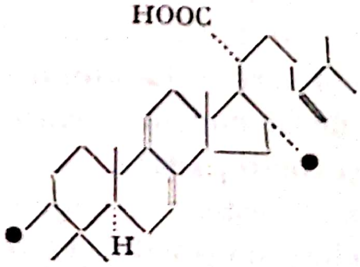
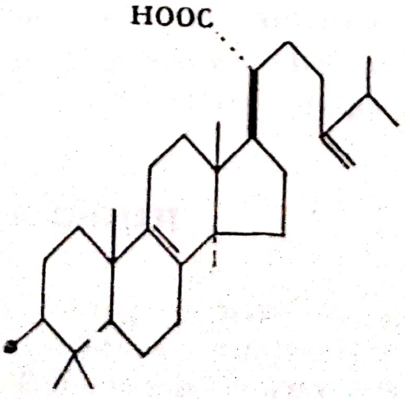
Denumirea substanţei	Formula chimică
Triterpenoide oxigenate tetraciclice şi derivaţi din grupa lanosterolului şi eufolului Acid damarenolic	
Acid dehidroeburicolic	
Acid dehidrotumulosinic	
Acid eburicolic (liber şi 3—O-} acetilderivat)	 3—O— acetil }

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 138–142 °C $[\alpha]_D$ 43°	rășina de dammar	D. Argioni și colab. (1960)
p.t. 286–288 °C $[\alpha]_D^{23}$ + 40° (cloroform)	micelul de *Lentinus dactyloides*, *Poria cocos* și *Polyporus hispidus*	E. M. Gascoigne și colab. (1951); L. A. Cort și colab. (1954)
	micelul de *Polyporus tumulosus* și *australiensis*, *Poria cocos*	L. A. Cort și colab. (1954)
p.t. 292–293 °C $[\alpha]_D^{17}$ + 50° (piridină) p.t. 256–259 °C $[\alpha]_D^{16}$ + 42° (cloroform)	sintetizat de *Basidomycetes* : *Fomes, Polyporus, Lentinus* sp., *Polyporus anthracophilus*	T. Kariyone și K. Kurono (1940); F. N. Lahey și P.H.A. Strasser (1951); J.S. E. Holker și colab. (1953)

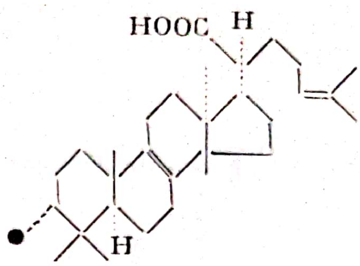
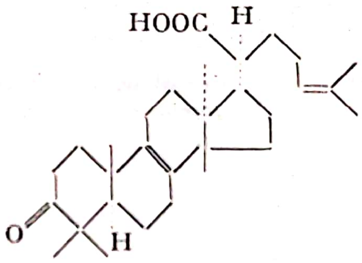
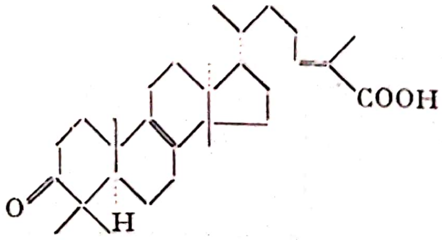
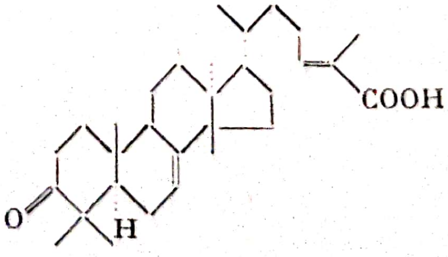
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid elemadienolic (α-elemolic)	
Acid elemadienonic (β-elemonic)	
Acid izomasticadienoic	
Acid masticadienoic	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 224–226 °C $[\alpha]_D$ – 25,6° (cloroform)	rășina de *Manila elemi* (de *Canarium schweinfurthii* și *commune*)	E. Buri (1878); A. Tschirch și J. Cremer (1902); L. Ruzicka și colab. (1942/43, 1952); E. Menard și colab. (1956)
p.t. 224–225 °C $[\alpha]_D^{29}$ +46° (cloroform)	rășina de *Manila elemi* (de *Canarium schweinfurthii* și *commune*)	E. Buri (1878); A. Tschirch și J. Cremer (1902); L. Ruzicka și colab. (1942/43, 1952); E. Menard și colab. (1956)
p.t. 166–167 °C $[\alpha]_D$ + 33° (cloroform)	fracțiunea acidă a gumei mastix	E. Seoane (1956)
p.t. 178 °C $[\alpha]_D$ –76° (cloroform)	guma mastix din *Pistacia Lentiscus*	M. Mladenovic (1955); D. H. R. Barton și E. Seoane (1956)

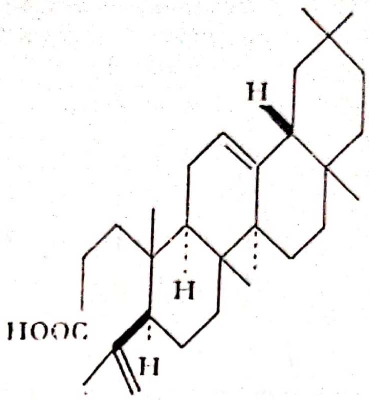
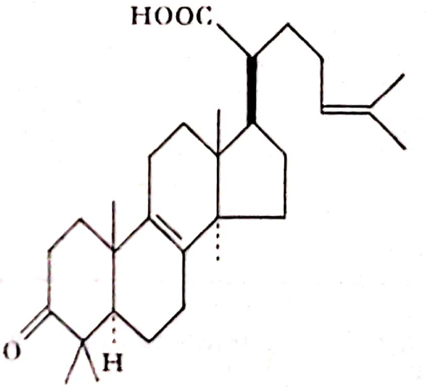
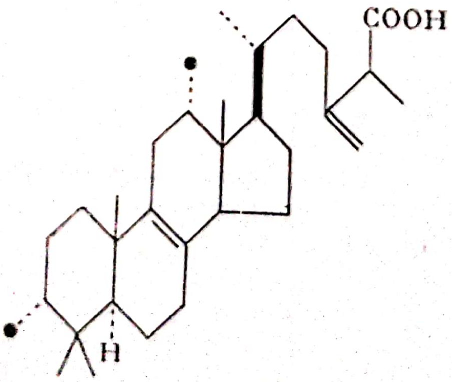
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid nictantic	
Acid pinicolic A	
Acid poliporenic A (identic cu ac. ungulinic)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 222,5–223,5 °C $[\alpha]_D$ + 86°	arbustul *Nyctanthes arbor-tristi*	J. H. Turnbull și colab. (1957); G. H. Whithan (1959); D. Argioni și colab. (1960)
p.t. 197–202 °C $[\alpha]_D$ +68° (cloroform)	*Polyporus pinicola*	N. Fröschl și J. Zellner (1929); J. M. Guider și colab. (1955)
p.t. 199–200 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 75° (piridină)	*Polyporus betulinus* și *benzoinus*	L. C. Cross și colab. (1940); J. H. Birkinshaw și colab. (1952); T. G. Halsall și colab. (1953); M. Roth și colab. (1953); G. Halsall și R. Hoges (1955)

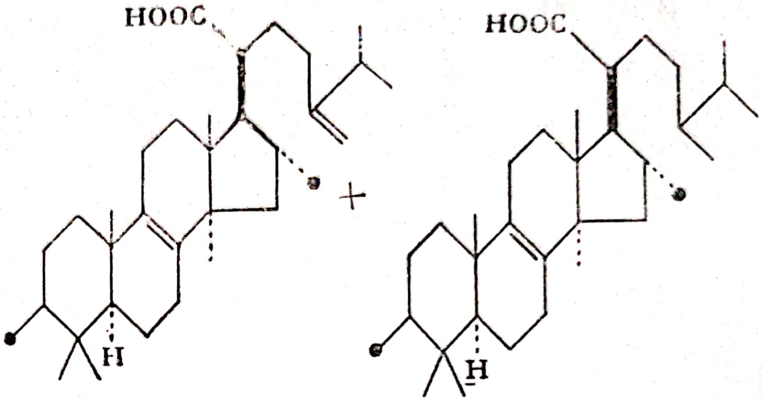
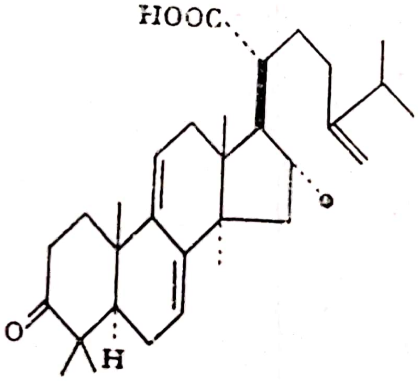
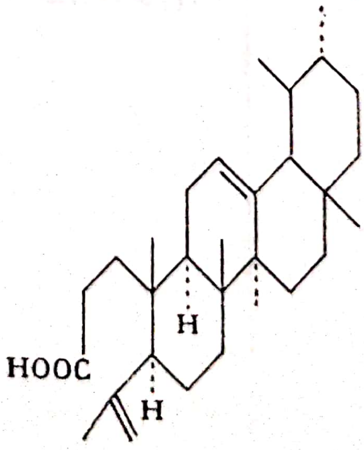
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid poliporenic B	Amestec  HOOC H + HOOC H
Acid poliporenic C	
Acid roburic	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Polyporus pinicola	J. M. Guider şi colab. (1955)
p.t. 273–276 °C $[\alpha]_D$ +6° (piridină)	*Polyporus betulinus* şi *benzoinus*	ca la acidul poliporenic A şi A. Bowers şi colab. (1953/54)
p.t. 181–182 °C $[\alpha]_D$ +78°	galele produse de insecta *Cynips mayri* pe *Quercus robur*	L. Mangoni şi M. Belardini (1963)

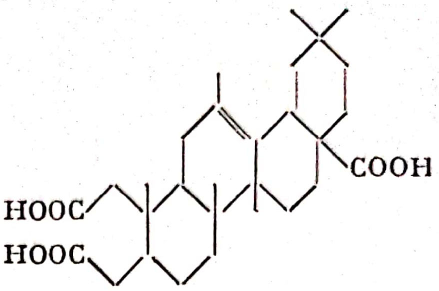
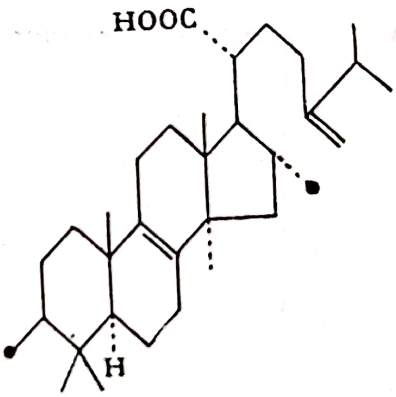
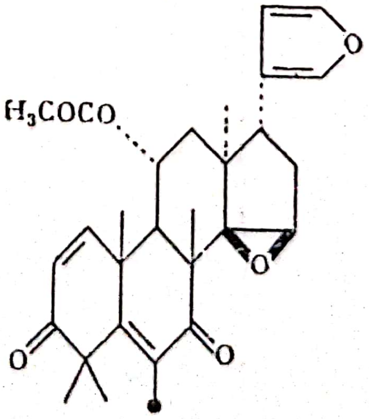
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid 2,3-secooleano-12-en-2,3,28-trioic	 COOH HOOC HOOC
Acid tumulosinic	
Antotecol	 O H₃COCO O O O

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 294–296 °C $[\alpha]_D^{22}$ +65° (piridină)	lemnul de *Bursera graveolens*	K. J. Crowley (1964)
p.t. 306 °C (desc.) $[\alpha]_D^{20}$ +8,1° (cloroform)	micelul de *Polyporus tumulosus, australiensis* şi *betulinus*	L. A. Cort şi colab. (1954); J. M. Guider şi colab. (1954)
Acetat p.t. 234 °C	*Khaya anthotheca*	C. W. L. Bevan şi colab. (1963)

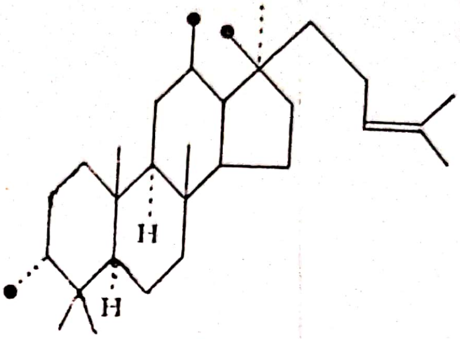
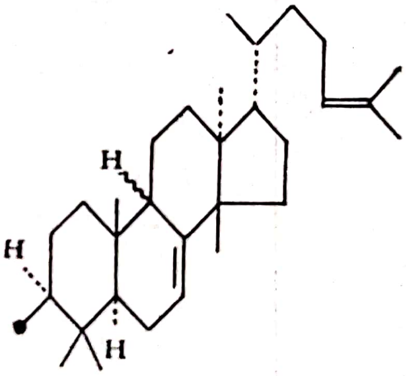
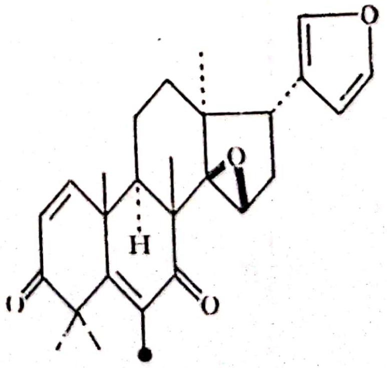
Denumirea substanței	Formula chimică
Betula-folientriol	
Butirospermol	
Cedrelonă	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 196–197 °C $[\alpha]_D^{20}$ +12,0°	frunzele de *Betula verrucosa*	F. G. Tischer şi N. Seiler (1961)
p.t. 111–113 °C $[\alpha]_D^{19}$ −12° (cloroform)	seminţele de *Butyrospermum parkii*	I. M. Heilbron şi colab. (1934, 1949); J. H. Beynon şi colab. (1936/37); M. C. Dawson şi colab. (1953, 1956)
	Cedrela toona	K. W. Gopinath şi colab. (1961)

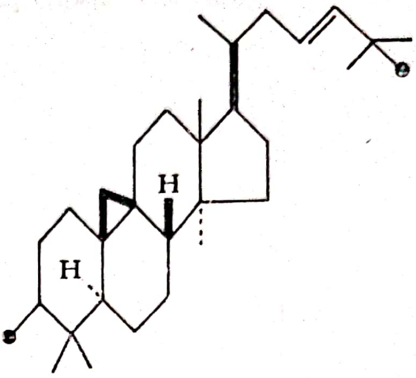
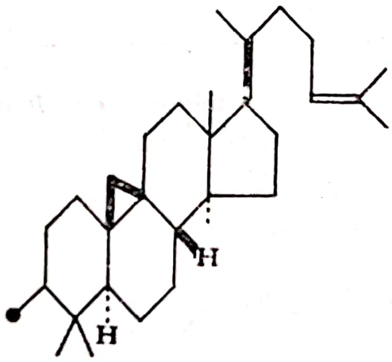
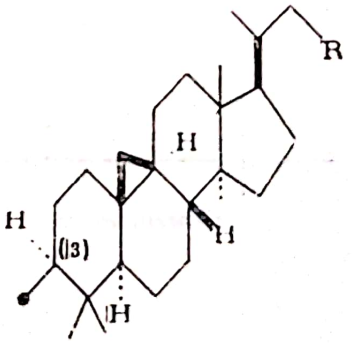
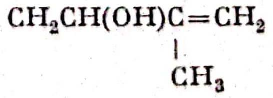
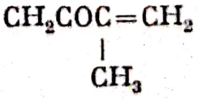
Denumirea substanței	Formula chimică
Cicloartendiol	
Cicloartenol	
Cicloartenoli și cicloartenonă I. Cicloart-23-en-3, 25-diol II. 25-Metoxiciclo-art-23-en-3β-ol III. Cicloart-25-en-3β, 24 (α sau β)-diol IV. 3β-Hidroxicicloart-25-en-24-onă	 I. R $CH = CH.C(CH_3)_2OH$ II. R $CH{=}CH.C\ (CH_3)_2OCH_3$ III. R  $CH_2CH(OH)\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}{=}CH_2$ IV. R  $CH_2CO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}{=}CH_2$

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 200–204 °C $[\alpha]_D^{27}$ +38° (cloroform)	*Tillandsia usneoides*	R. Mc. Crindle și C. Djerassi (1961)
p.t. 115–116 °C $[\alpha]$ +51,4° (cloroform)	latexul fructelor de *Euphorbia* sp., *Artocarpus integrifolia*, *Strycknos nux vomica*, ulei de in	A. Gonzales și colab. (1951–1954); D. H. R. Barton (1951); H. R. Bentley și colab. (1953); P. Capella (1961)
p.t. 198–203 °C p.t. 152–154 °C $[\alpha]_D^{25}$ +48° (cloroform) p.t. 184–190 °C $[\alpha]_D^{25}$ +48° (cloroform) p.t. 133–136 °C $[\alpha]_D^{27}$ +58° (cloroform)	*Tillandsia usneoides*	C. Djerassi și R. Mc Crindle (1962)

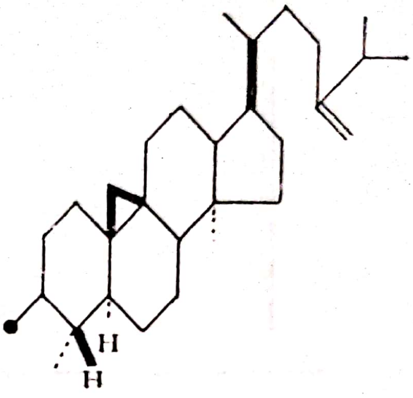
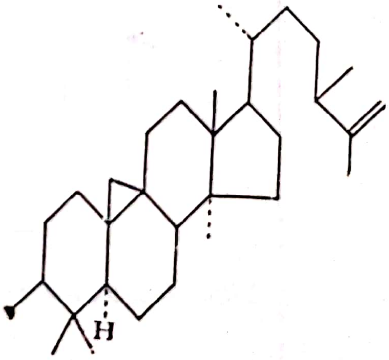
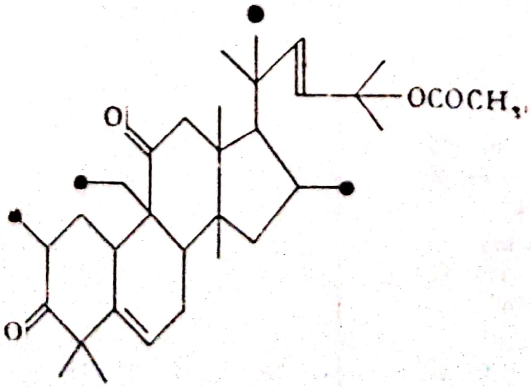
Denumirea substanței	Formula chimică
Cicloeucalenol	
Ciclolaudenol	
Cucurbitacină A	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 140°C	lemnul de *Eucalyptus microcorys* şi de *Erythrophleum guineense*	J. S. G. Cox şi colab. (1959)
p.t. 125 °C $[\alpha]_D$ +46° (cloroform)	izolat din opiu şi *Polypodium vulgare*	H. R. Bentley şi colab. (1955); J. A. Henry şi colab. (1955); G. Ourison şi H. Piotrowska (1964)
p.t. 207—208 °C $[\alpha]_D$ +97°	*Ecballium elatorium* şi *Cucumis hookeri*	D. Lavie şi I. Shvo (1960); P. R. Enslin şi colab. (1960)

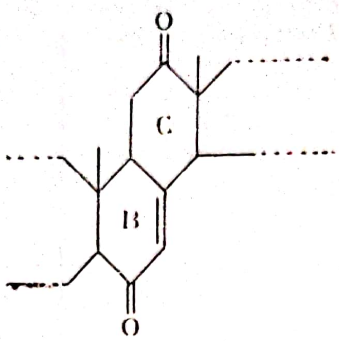
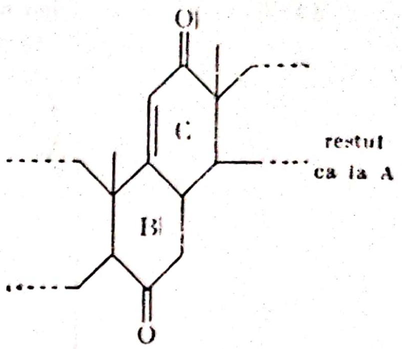
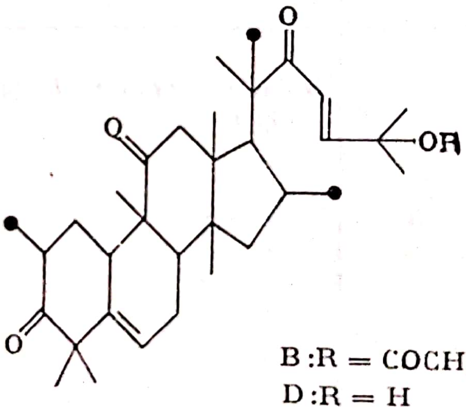
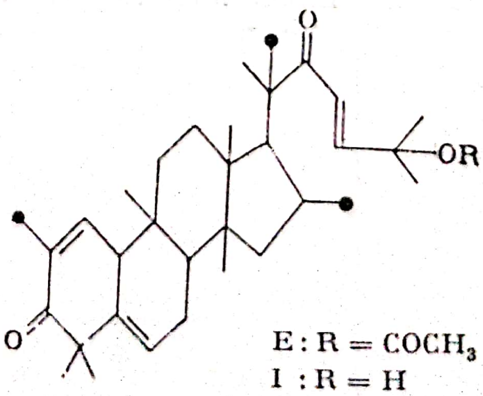
Denumirea substanței	Formula chimică
Cucurbitacină C	 sau  O C B restul ca la A O
Cucurbitacină B și D	 B :R = $COCH_3$ D :R = H
Cucurbitacină E și I	 E : R = $COCH_3$ I : R = H

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 207—207,5 °C $[\alpha]_D + 9,5°$ (etanol)	*Cucumis sativus*	P. R. Enslin şi colab. (1960)
B p.t. 177—179 °C	*Ecballium elaterium* şi *Cucumis* sp.	P. R. Enslin şi colab. (1960); W. T. de Kock şi colab. (1963)
	Cucumis sp.	W. T. de Kock şi colab. (1963)

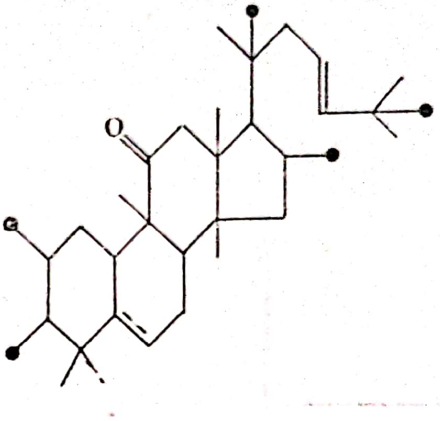
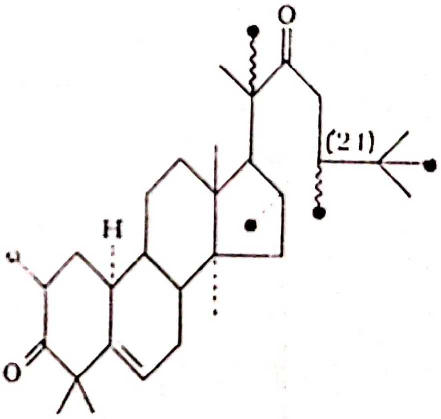
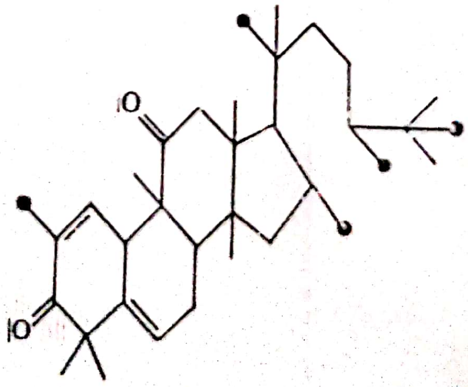
Denumirea substanței	Formula chimică
Cucurbitacină F	
Cucurbitacină G și H	 Deosebire între G și H configurația —OH de la C_{24}
Cucurbitacină J și K (deosebire între J și K configurația —OH dela C_{24})	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 244–245 °C $[\alpha]_D + 38°$	frunzele de *Cucumis dinteri*	K. J. van der Merwe şi colab. (1963)
G p.t. 150–152 °C $[\alpha]_D + 84°$	rădăcinile de *Cucumis hirsutus*	C. W. Holzapfel şi P. R. Enslin (1964)
–	*Iberis amara*	P. R. Enslin şi K. B. Norton (1964)

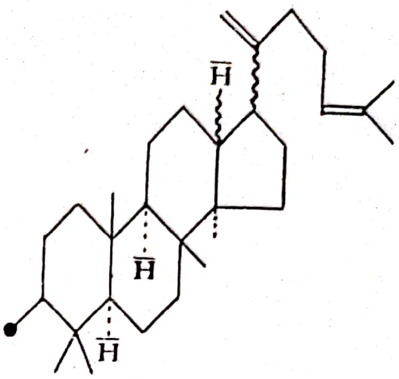
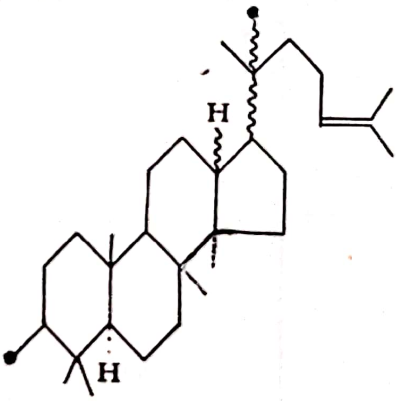
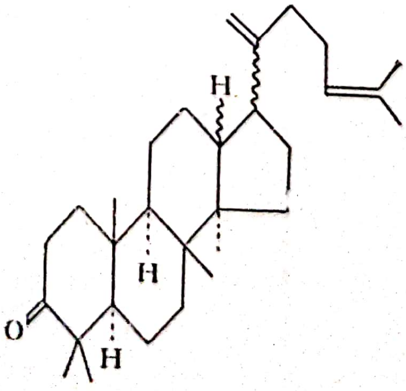
Denumirea substanței	Formula chimică
Damarendienol	
Damarendiol I și II	
Damarendienonă	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	rășina de dammar	J. S. Mills și A. E. A. Werner (1955—56)
I. p.t. 142—144 °C $[\alpha]_D + 27°$ II. p.t. 131—133 °C $[\alpha]_D + 33°$	rășina de dammar	J. S. Mills și A. E. A. Werner (1955—56)
p.t. 72—73 °C $[\alpha]_D + 81°$	rășina de dammar	J. S. Mills și A. E. A. Werner (1955—56)

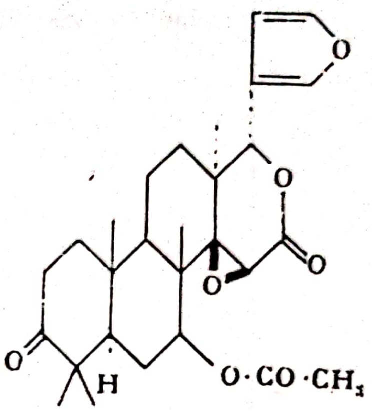
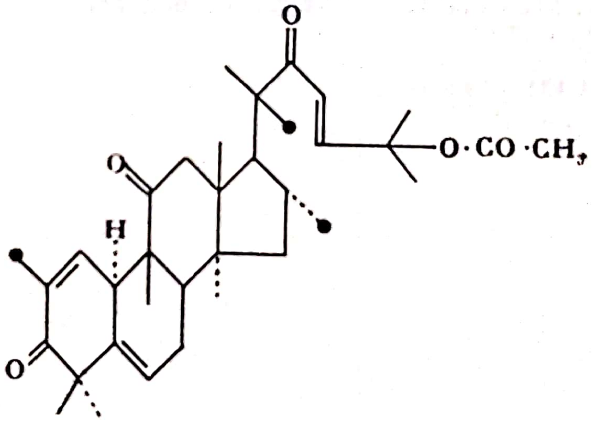
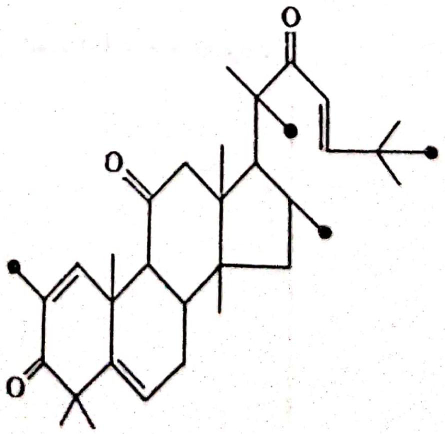
Denumirea substanței	Formula chimică
Dihidrogedunină	 O O O O O H O·CO·CH$_3$
Elatericină A	 O O·CO·CH$_3$ O H O
Elatericină B (identică cu cucurbitacină I și ibamarină)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 237–238 °C $[\alpha]_D$ +3,7°	lemnul de *Guarea thompsonii*	J. R. Housley şi colab. (1962)
p.t. 150–152 °C (desc.) $[\alpha]_D$ + 46°	ulei eteric de *Ecballum elaterium*	D. Lavie şi J. Shvo (1959); I. Shvo şi colab. (1962)
p.t. 145–150 °C $[\alpha]_D$ –44°	ulei eteric de *Ecballum elaterium* şi *Iberis amara*	D. Lavie şi I. Shvo (1959); J. B. Bredenberg şi R. Gmelin (1962)

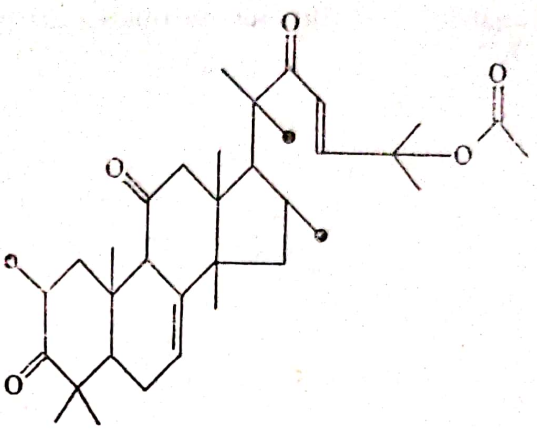
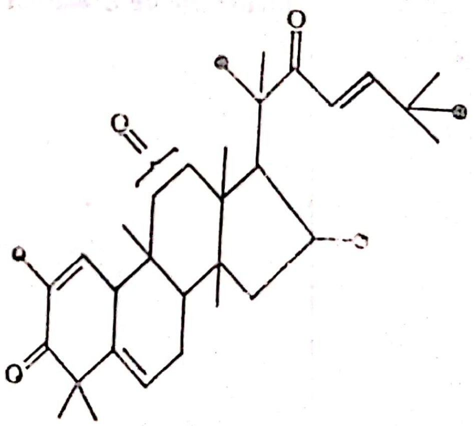
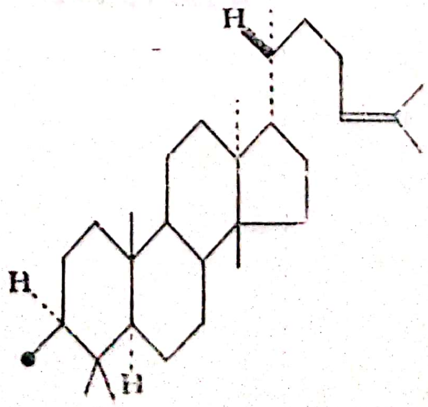
Denumirea substanţei	Formula chimică
α-Elaterină	
2-Epicucurbitacină B	
Eufol (20-Izotirucalol)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 234—237 °C	ulei eteric de *Ecballium elaterium* şi *Iberis amara*	J. N. T. Gilbert şi D. W. Mathieson (1958); D. Lavie şi I. Shvo (1959); J. B. Bredenberg şi R. Gmelin (1962)
p.t. 229—231 °C (desc.)	*Luffa echinata*	D. Lavie şi colab. (1962)
p.t. 116—117 °C $[\alpha]_D + 32°$ (cloroform)	latexul şi răşina de *Euphorbia tirucalli, resinifera* şi alte sp.	G. T. Newbold şi F. S. Spring (1944); G. Dupont şi colab. (1947); A. D. Mc Donald şi colab. (1949); A. G. Gonzales şi colab. (1951); F. L. Warren şi K. H. Natling (1956)

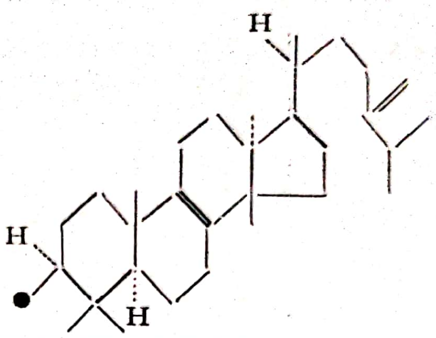
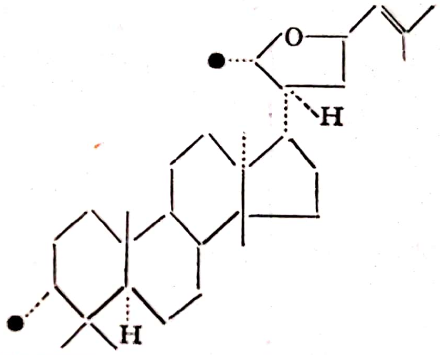
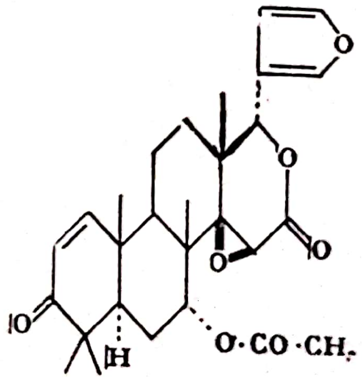
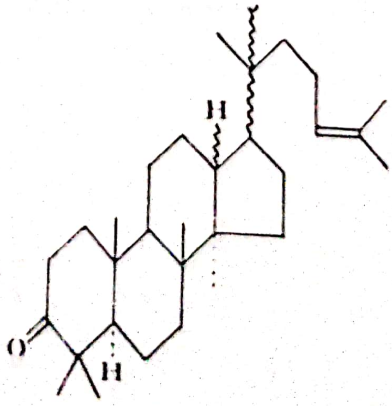
Denumirea substanței	Formula chimică
Euforbadienol (Euforbol)	
Flindisol	
Gedunină	
Hidroxidamarenonă, I și II	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 126–127 °C	rășina de *Euphorbia tirucalli*, sucul lăptos de *Euphorbia* sp.	K. H. Bauer și colab. (1928, 1931); J. B. Barbour și colab. (1951); D. Arigoni și colab. (1954–1956)
p.t. 198 °C $[\alpha]_D^{24} -46°$	scoarța și frunzele de *Flindersia dissosperma*	A. J. Birch și colab. (1963)
p.t. dublu 157/218 °C $[\alpha]_D^{20} -44°$	*Entandrophragma angolense*	A. Akisanya și colab. (1961)
I. p.t. 145–147 °C $[\alpha]_D +60°$ II. p.t. 134–136 °C $[\alpha]_D +66°$	rășina de dammar	J. S. Mills și A. E. A. Werner (1956)

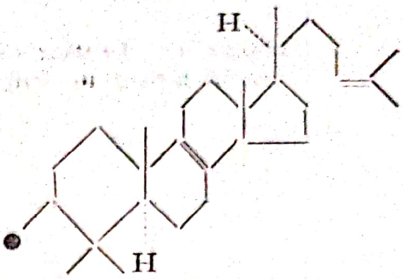
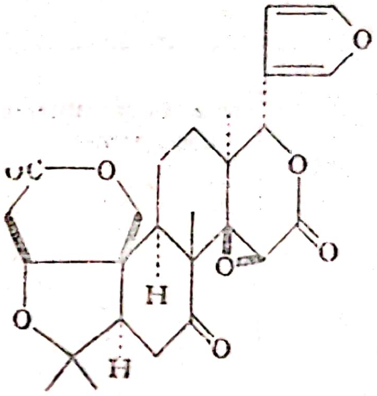
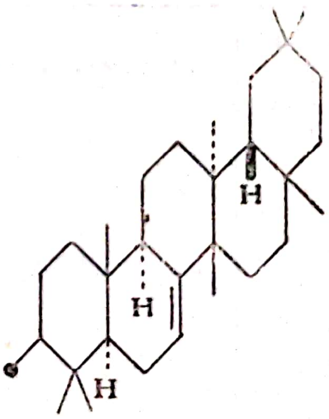
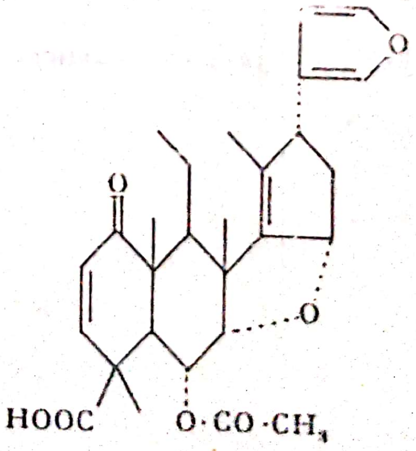
Denumirea substanței	Formula chimică
Lanosterol (Lanostadienol, Criptosterol, Izocolesterol)	
Limonină	
Multiflorenol	
Nimbină	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 138–140 °C $[\alpha]_D^{20}$ +60° (cloroform)	latexul de *Euphorbia balsamifera*	L. Ruzicka și colab. (1945, 1952); C. S. Barnes și colab. (1953); A. A. G. Gonzales și colab. (1954, 1960)
p.t. 298 °C	ulei eteric din fructele de *Citrus* (substanță amară)	Bernays (1841); Melera și colab. (1957); D. H. R. Barton și colab. (1961); S. Arnott și colab. (1961)
p.t. 188–190°C $[\alpha]_D$ –28° (cloroform)	*Gelonium multiflorum*	P. Sengupta și H. N. Khastgir (1963)
p.t. 204–205°C	*Melia indica*	Ch. Mirta (1957, 1960); N. S. Narasimhan (1959); C. R. Narayanan și colab. (1964).

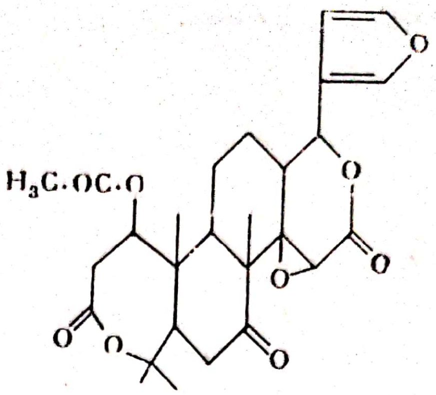
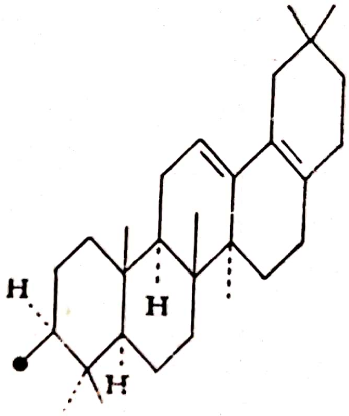
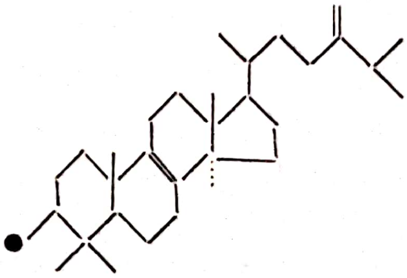
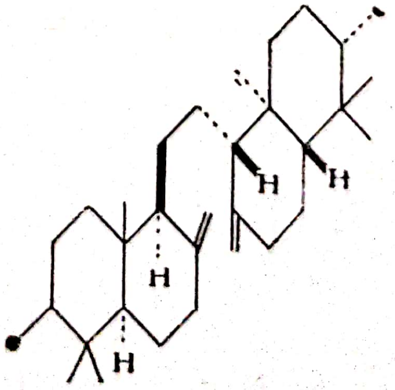
Denumirea substanței	Formula chimică
Nomilină	 H$_3$C·OC·O O O O O O O O
Norechinocistadienol, (28-Norolean-12,17-dien-3β-ol)	
Obtusifoliol	
α-Onocerol (Onocerină, Onocol)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 270°C (desc.)	semințe de lămîi, portocali și alte *Rutaceae*	O. H. Emerson (1948); F. M. Dean și T. A. Geissman (1958); S. Arnott și colab. (1961)
p.t. 170–178°C	*Aegiceras majus*	K. V. Rao și P. K. Bose (1962)
p.t. 138–140 °C	latexul de *Euphorbia obtusifolia*	A. G. González și J. L. Bréton (1959)
p.t. 202–203°C $[\alpha]_D$ +18° (cloroform)	rădăcinile de *Ononis spinosa*	H. Halsiwetz (1855); F. v. Hemmelmeyer (1906/07); I. Zimmermann (1938, 1941) D. H. R. Barton și K. H. Overton (1955); G. Stork și colab. (1963).

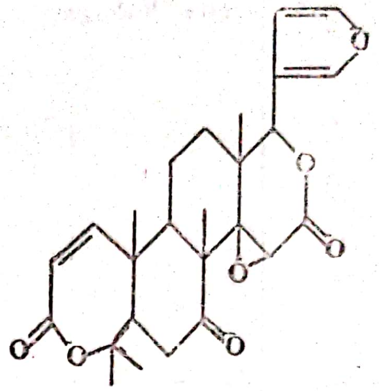
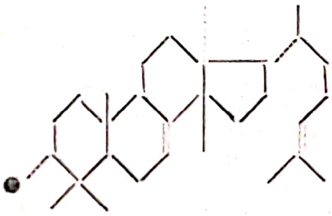
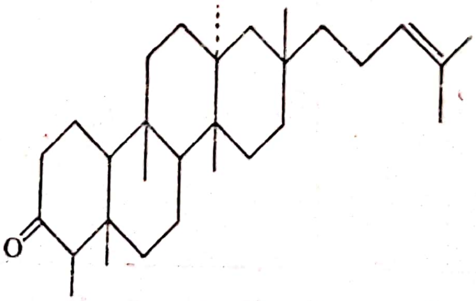
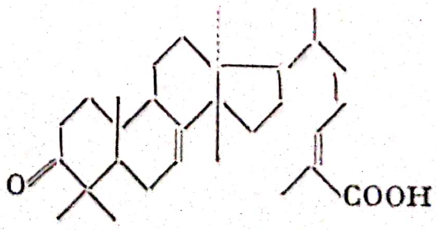
Denumirea substanței	Formula chimică
Obacunonă (Casimirolidă)	
Schinol	
Schiononă	
Terebintonă	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 230—231°C $[\alpha]_D$ —49,8° (cloroform)	*Phellodendron amurense, Casimiroa edulis* şi alte *Rutaceae*	T. Kaku şi H. Ri (1935); T. Tokoroyama şi colab. (1951); F. Sondheimer şi colab. (1959); S. Arnott şi colab. (1961)
p.t. 145—146,5°C $[\alpha]_D$ — 40°	*Schinus terebinthefolius*	L. B. Kier şi colab. (1963)
p.t. 161—162°C $[\alpha]_D$ —56°	*Aster tataricus*	T. Takahashi şi colab. (1964)
p.t. 178—179 °C $[\alpha]_D$ —73°	*Schinus terebinthefolius*	K. K. Kaishta şi L. B. Kier (1962); L. B. Kier şi colab. (1963)

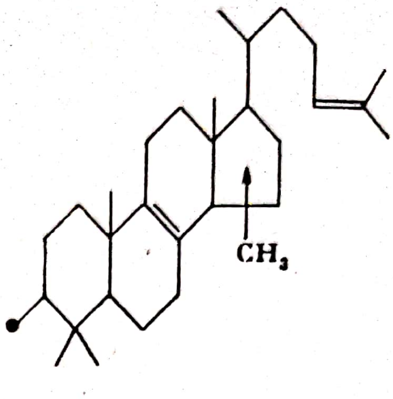
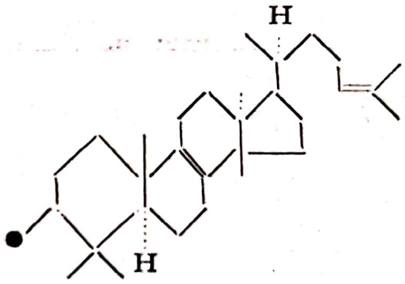
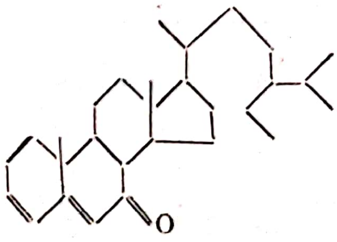
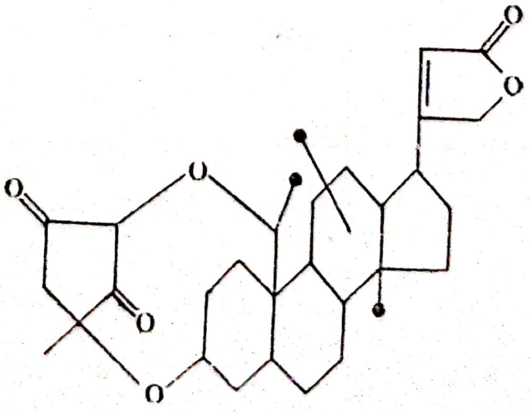
Denumirea substanței	Formula chimică
Tirucaladienol	
Tirucalol	
Tremulonă	
Uscaridină	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	rășina de *Euphorbia tirucalli*	D. Arigoni și colab. (1956)
p.t. 133–134,5 °C $[\alpha]_D^{20}$ +4,5° (benzen)	rășina de *Euphorbia tirucalli*, latexul de *Euphorbia triangularis*	F. L. Warren și colab. (1949, 1951, 1956); D. Arigoni și colab. (1954)
p.t. 111°C $[\alpha]_D^{23}$ −273°	lemnul de *Populus tremuloïdes*	R. A. Abramovitch și R. G. Micetich (1962)
p.t. 298–309°C (desc.) $[\alpha]_D$ +36,7° (etanol)	substanță otrăvitoare din *Calotropis procera*	G. Lettenbauer și A. Zamman (1959); G. Hesse și G. Ludwig (1960)

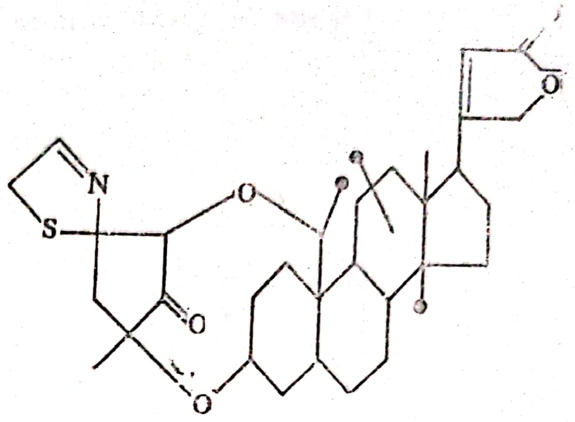
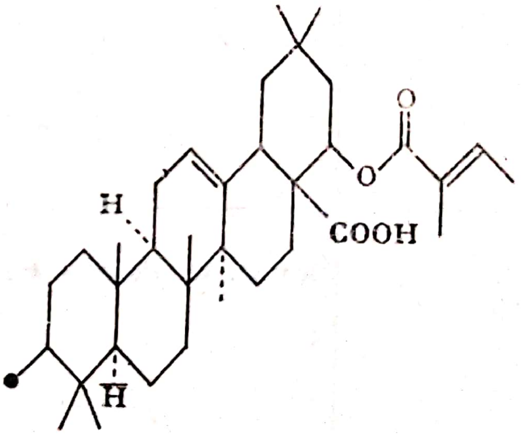
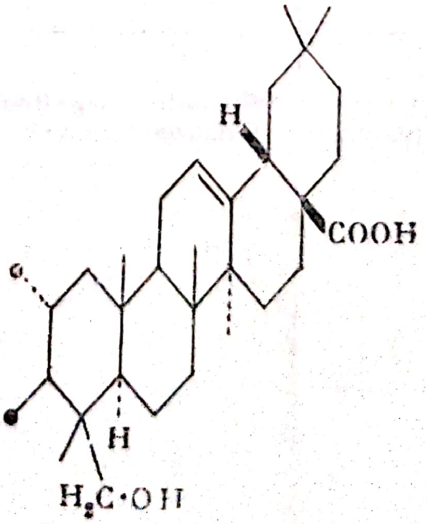
Denumirea substanţei	Formula chimică
Uscarină (Uscharină)	
Triterpenoide oxigenate pentaciclice cu schelet oleananic Acid 22-β-angeloil- hidroxi-oleanolic	
Acid arjunolic	 H COOH H H₂C·OH

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit in	Autori
p.t. 265°C $[\alpha]_D$ +29,0°	substanță otrăvitoare extrasă din sucul lăptos de *Calotropis procera și gigantea*	G. Hesse și colab. (1939, 1952); G. Lettenbauer și A. Zamman (1959)
p.t. 296—298°C	*Lippia rehmanni*	L. A. P. Anderson și colab. (1961)
p.t. 337—340°C $[\alpha]_D^{19}$ +63,5° (etanol)	lemnul de *Terminalia arjuna*	F. E. King și T. Y. King (1954, 1956); C. Djerassi și colab. (1957)

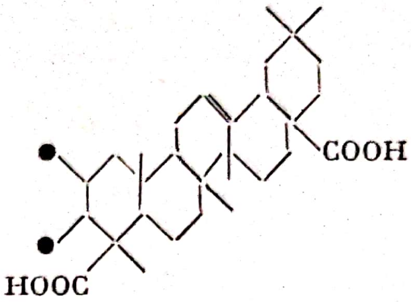
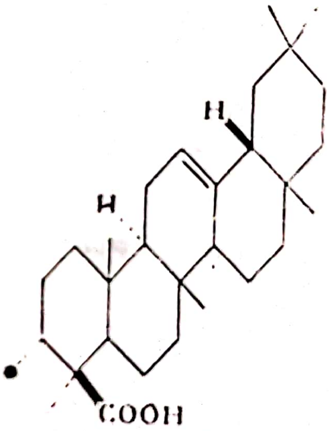
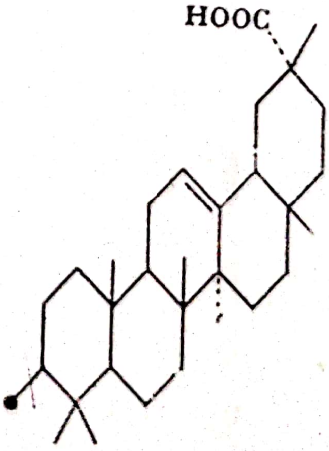
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid beringtogenic	
Acid α-bosvelic (bosvelinic)	
Acid catoic	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 332–334°C (desc.) $[\alpha]_D$ +72° (metanol)	fructele de *Barringtonia racemosa*	R. Anantaraman şi K. S. M. Pillai (1956)
p.t. 289°C $[\alpha]_D^{19}$ +114° (cloroform)	răşina de *Boswellia carteri* („olibanum") şi *frereana*, sub formă de derivat acetilat	A. Tschirch şi Halbey (1898); A. Winterstein şi G. Stein (1932); J. L. Beton şi colab. (1956)
p.t. 285–287°C $[\alpha]_D$ +47°	*Sandoricium indicum*	F. E. King şi J. W. W.Morgan (1960)

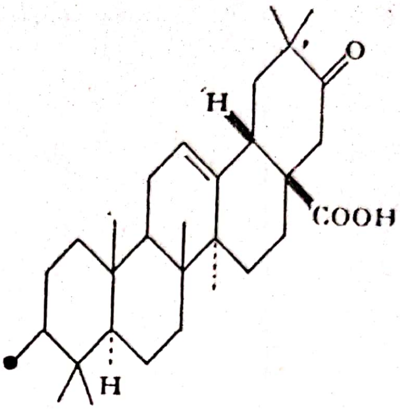
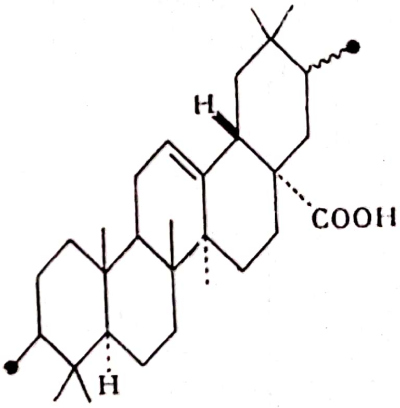
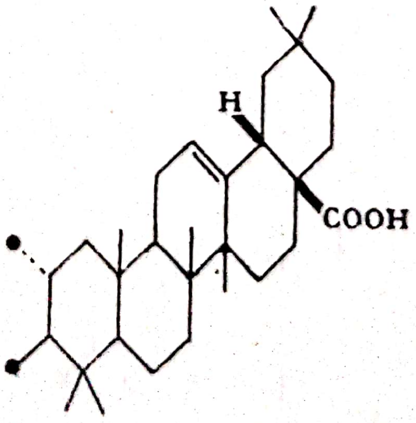
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid machaeric	
Acid machaerinic	
Acid maslinic (identic cu acidul crategolic)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 309–312°C $[\alpha]_D$ +20°	*Machaerocereus gummosus*	C. Djerassi şi A. E. Lippman (1956)
	Machaerocereus gummosus	C. Djerassi şi A. E. Lippman (1956)
p.t. 267–269°C $[\alpha]_D^{20}$ + 43° (piridină)	*Olea europaea*; frunzele de *Crategus oxyacantha* şi *Psidium guajava*	R. Tschesche şi colab. (1951, 1953). H. R. Arthur şi W. H. Hui (1954); L. Caglioti şi colab. (1961); L. Caglioti şi G. Cainelli (1962)

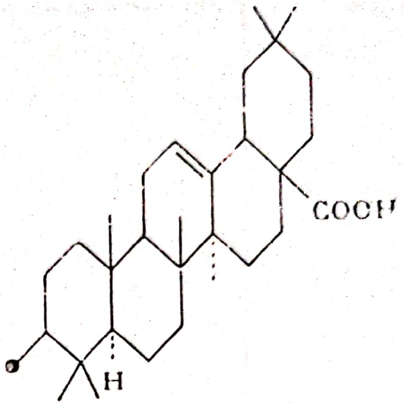
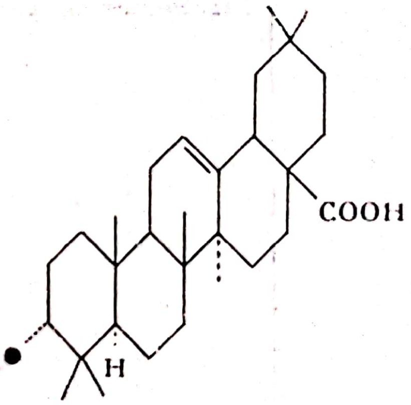
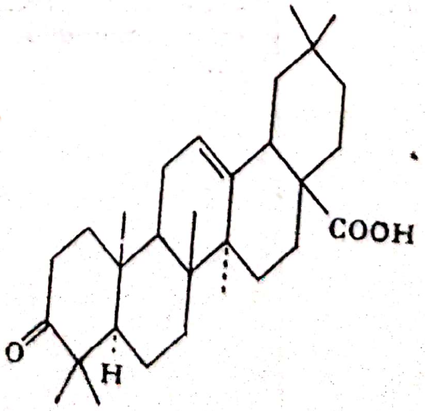
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid oleanolic (Cariofilină)	
Acid epi-oleanolic	
Acid oleanonic	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 305–310°C $[\alpha]_D + 80°$ (cloroform)	rășinile storax și mastix	A. W. v. der Haar (1922, 1924); R. D. Haworth (1937); C. Djerassi și colab. (1955); I. P. Varshney și Ch. Sannié (1956).
p.t. 297–299°C $[\alpha]_D^{20}$ +68°	rășina storax	S. Huneck (1963)
Ester metilic p.t. 184 °C $[\alpha]_D^{20}$ +90°	rășinile storax și mastix	S. Huneck (1963)

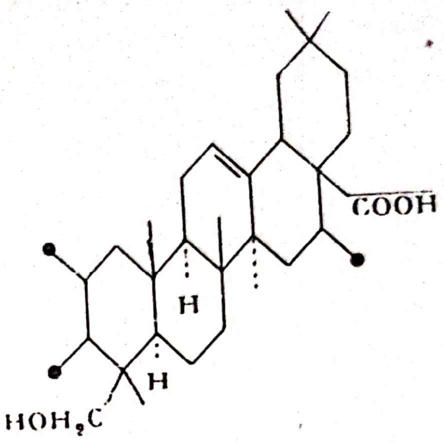
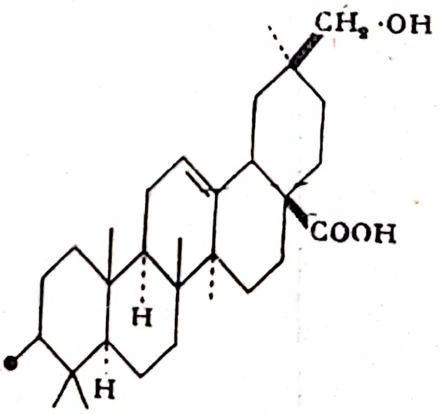
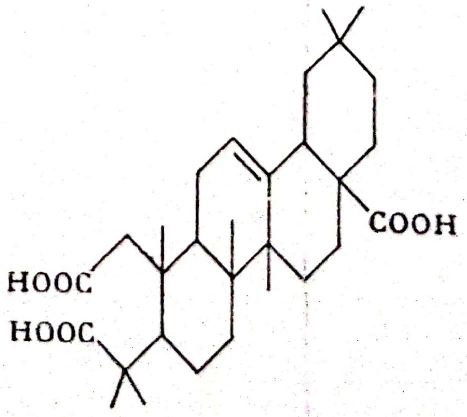
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid poligalacic	 COOH H H HOH$_2$C
Acid queretaroic	 CH$_2$·OH COOH H H
Acid 2,3-secoolean-22-en-2, 3, 28-trioic	 COOH HOOC HOOC

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 305°C $[\alpha]_D$ +60,1° (piridină)	*Polygala paenea*	J. Rondest şi J. Polonsky (1963)
p.t. 318—323°C	cactusul gigant *Lemaireocereus queretaroensis* şi *beneckei*	C. Djerassi şi colab. (1956)
p.t. 296°C (desc.) $[\alpha]_D^{22}$ +65° (piridină)	lemnul de *Bursera graveolus*	K. J. Crowley (1962, 1964)

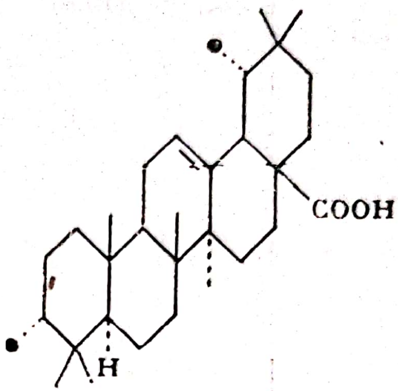
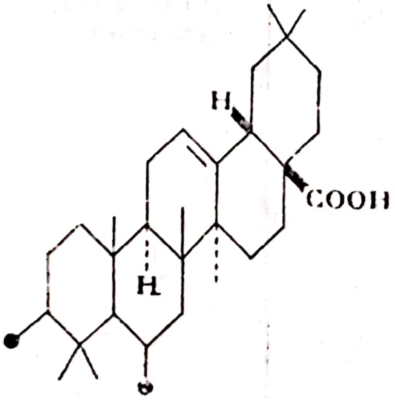
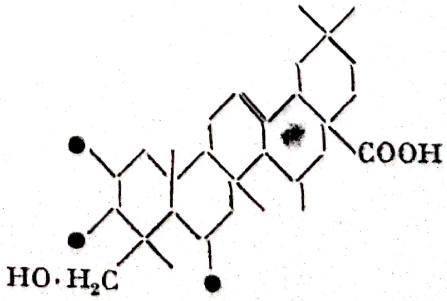
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid siaresinolic	
Acid sumaresinolic	
Acid terminolic	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 279—280°C $[\alpha]_D + 39{,}2°$ (etanol)	rășina de *Styrax tonkinense* sub formă de ester cu acidul benzoic	O. Dischendorfer (1932); O. Jeger (1950)
p.t. 298°C $[\alpha] + 54{,}0°$ (cloroform)	rășina de *Styrax benzoin*	A. Zincke și H. Lieb (1918); A. Winterstein și R. Egli (1931); L. Ruzicka și colab. (1943, 1945); C. Djerassi și colab. (1956)
p.t. 347°C $[\alpha]_D + 42°$ (etanol)	lemnul de *Terminalia ivorensis*	F. E. King și T. J. King (1955, 1956)

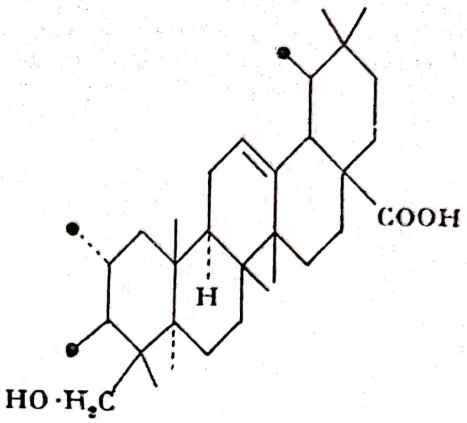
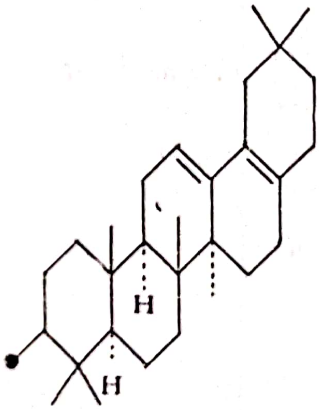
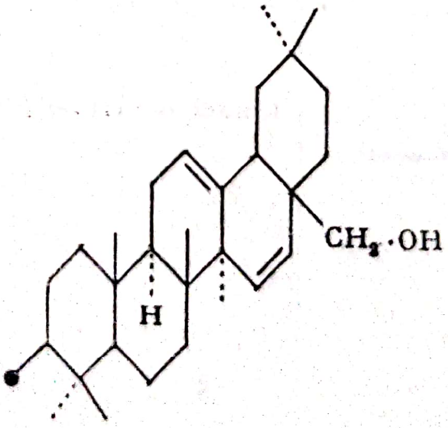
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid tomentozic	 COOH H HO·H$_2$C
Aegiceradienol	
Aegiceradiol	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Terminalia sp.	R. Raw şi G. S. R. S. Rao (1962)
p.t. 185—188°C $[\alpha]_D$ +74° (cloroform)	*Aegiceras majus*	K. V. Rao şi P. K. Bose (1959)
p.t. 236—238°C $[\alpha]_D^{33}$ + 40,3°	scoarţa de *Aegiceras majus*	K. V. Rao şi P. K. Bose (1962)

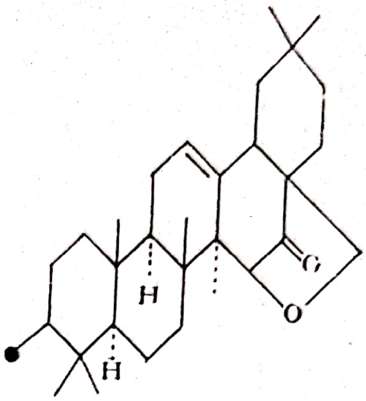
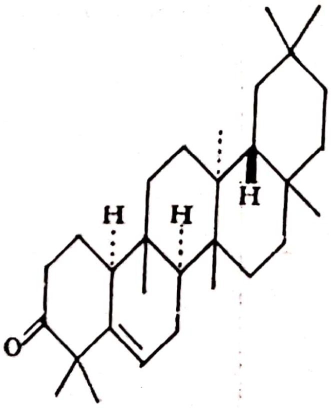
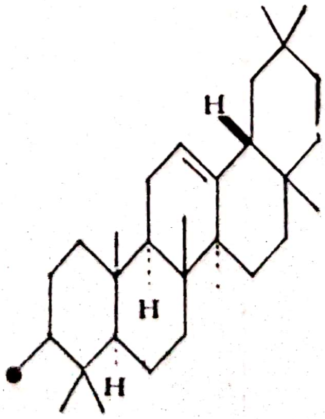
Denumirea substanței	Formula chimică
Aegicerină	
Alnusenonă (Glutinonă)	
β-Amirină	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 254–256°C $[\alpha]_D^{28}$ – 23,6°	scoarța de *Aegiceras majus*	K. V. Rao (1963)
p.t. 247°C $[\alpha]_D$ +31° (cloroform)	scoarța de *Alnus glutinosa*	S. Chapon și S. David (1953/54); J. M. Beaton și colab. (1955); F. S. Spring și colab. (1956)
p.t. 197–200°C $[\alpha]_D^{20}$ + 88° (cloroform)	rășini de *Burseraceae* și în multe plante din alte 10 familii	C. Wehmer și colab. (1932); O. C. Musgrave și colab. (1952); C. Djerassi și colab. (1956)

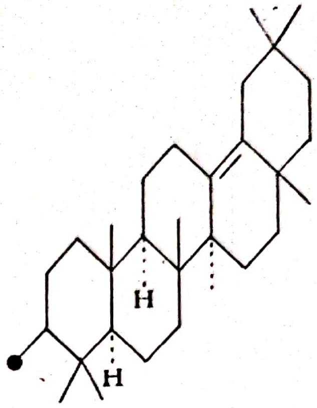
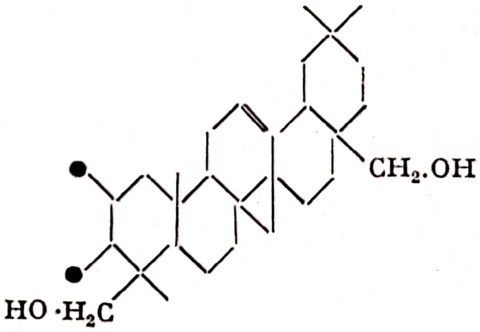
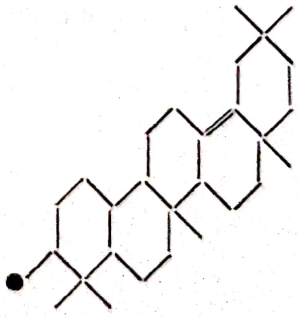
Denumirea substanței	Formula chimică
δ-Amirină	
Baringtogenol	 CH$_2$.OH HO·H$_2$C
Basseol	 formulă probabilă

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
acetat p.t. 206,5–207,5°C $[\alpha]_D$ −30°	florile de *Spartium iunceum*	D. C. Musgrave şi colab. (1952)
p.t. 290–291°C $[\alpha]_D$ +18° (piridină)	fructele de *Barringtonia racemosa*	R. Anantaraman şi K. S. M. Pillai (1956)
p.t. 109,5°C	ulei eteric din fructele de *Bassia*, dif. soiuri	J. M. Heilbron şi colab. (1934); O. Jeger (1950)

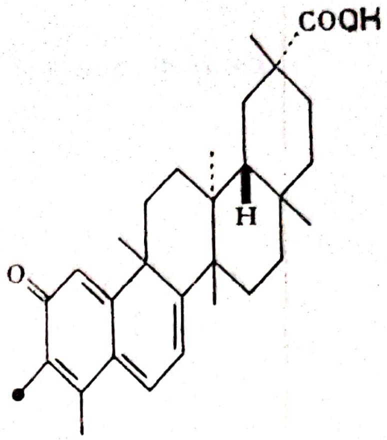
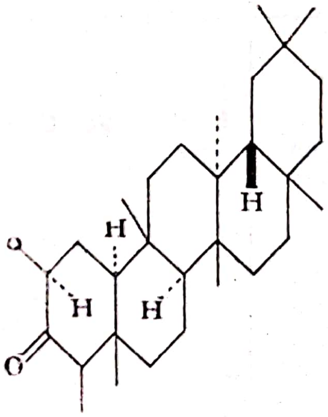
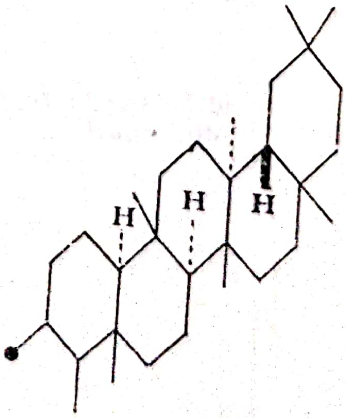
Denumirea substantei	Formula chimică
Celastronă (Celastrol)	
Cerină	
Epifridelinol	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Celastrus stricillosus şi *Tripterygium regelii*, rădăcini de alte *Celastraceae*	O. Grisvold (1939/40); S. Seshadri şi colab. (1958); K. Nakanishi şi colab. (1962)
p.t. 247–251°C $[\alpha]_D^{25}$ −44,5° (cloroform)	scoarţa de *Quercus suber*, *Rhododendron ferrerae*	C. Istrati şi A. Ostrogovich (1899); Chevreuil (1815); G. Brownlie şi colab. (1956); H. R. Arthur şi colab. (1956)
p.t. 279–285°C $[\alpha]_D^{13}$ +24° (cloroform)	ca şi la fridelină, *Cetraria nivalis*, *Photinia glabra*	P. R. Jefferies (1954); S. Nonomura (1956); T. Takemoto şi colab. (1956); H. R. Arthur şi colab. (1956)

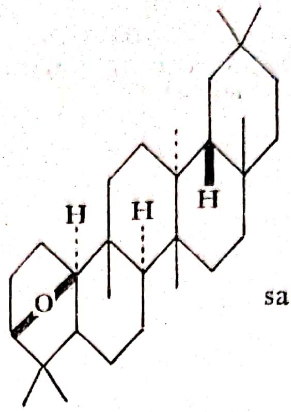
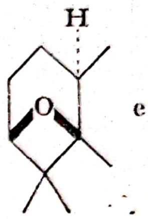
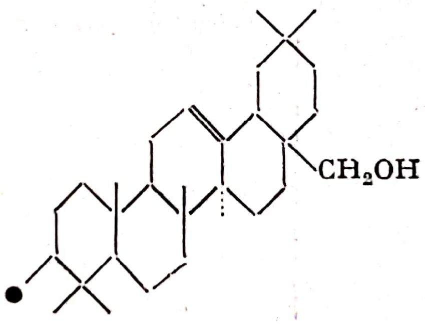
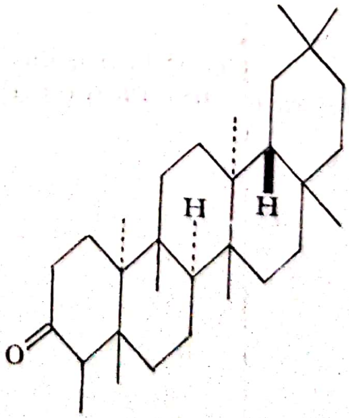
Denumirea substanței	Formula chimică
Epoxiglutinan	 sau  etc.
Eritrodiol (Homo-olestranol)	
Fridelină (Fridolină)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 201—202 °C $[\alpha]_D$ + 74,8°	frunzele de *Rhododendron westlandii*	H. R. Arthur şi W. H. Hui (1961)
p.t. 217—218 C° (235—237°C) $[\alpha]_D^{25}$ + 77°	ulei eteric din fructele de *Erythroxylon novogranatense* (esterificat cu acid stearic), frunzele de *Olea europaea*, *Lemaireocereus* sp. (liber sau ca glicozid)	P. Zimmermann (1932, 1936); L. Ruzicka şi H. Schellenberg (1937); C. Djerassi şi colab. (1953/54, 1956); S. Huneck (1961); S. Huneck şi J. M. Lehn (1963)
p.t. 264—267 °C $[\alpha]_D^{14}$ —27,8° (cloroform)	scoarţa de *Quercus suber*, *Ceratopetalium apetalum*, *Balanops australiana*, *Clerodendron trichotomum*, *Rhododendron westlandii* etc.	C. Istrati şi A. Ostrogovich (1899); L. Ruzicka şi colab. (1944); G. Brownlie şi colab. (1955/56); H. R. Arthur şi colab. (1956); S. Nonomura (1956)

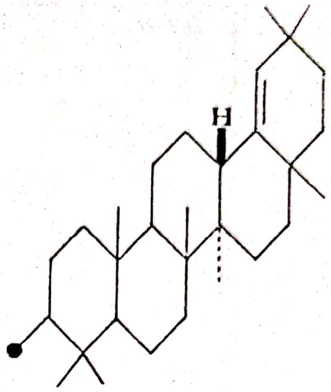
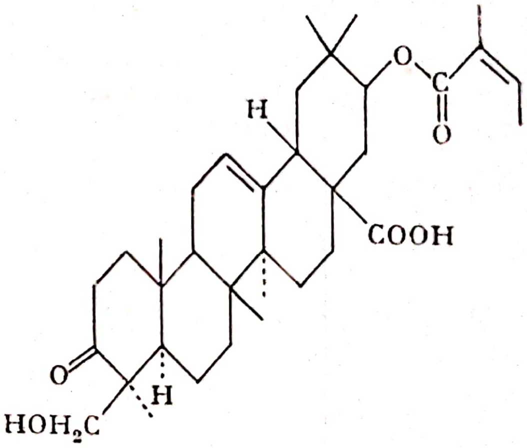
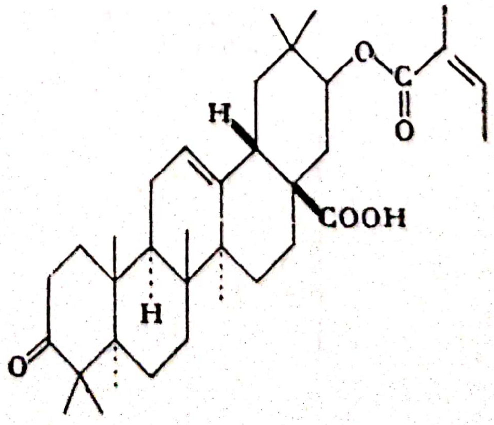
Denumirea substanţei	Formula chimică
Germanicol (Izolupeol)	
Icterogenină A	 H O C O COOH O H HOH₂C
Lantaden A (Acid remnanic)	 H O C O COOH H O

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 176–177 °C $[\alpha]_D^{17} +5{,}8°$ (cloroform)	sucul lăptos (lactucarium) din *Lactuca virosa*, rășina de *Euphorbia balsamifera*	J. C. E. Simpson (1944); S. David (1940); T. G. Halsall și colab. (1952) S. Chapon și S. David (1952)
p.t. 239–241 °C $[\alpha]_D +63°$ (etanol)	scoarța rădăcinilor de *Lippia rehmanni* (puțin și în alte organe)	C. Rimington și colab. (1936, 1938); G. C. S. Roets (1938); D. H. R. Barton și P. de Mayo (1954)
p.t. 282–286 °C $[\alpha]_D +89°$ (cloroform)	frunzele de *Lantana camara*, rădăcinile de *Lippia rehmanni*	P. G. J. Louw (1944, 1948); D. H. R. Barton și colab. (1954, 1956)

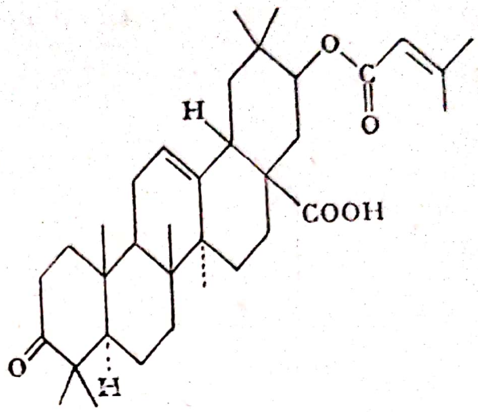
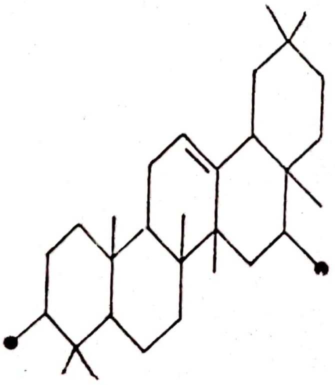
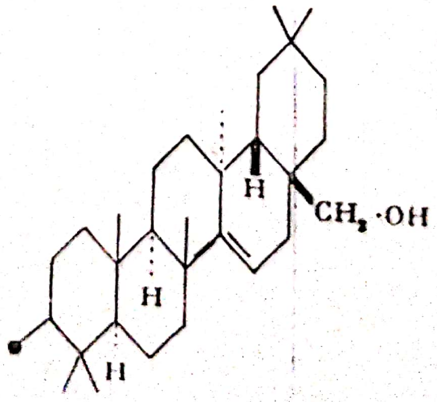
Denumirea substanţei	Formula chimică
Lantaden B	 O C O H COOH O H
Maniladiol	
Miricadiol	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 293–294°C $[\alpha]_D$ + 85° (metanol)	frunzele de *Lantana camara*	P. G. J. Louw (1948); D. H. R. Barton și colab. (1954)
p.t. 220–221°C $[\alpha]_D$ + 68°	rășina de Manila-elemi, tulpinile de *Escontria cheotilla*	J. M. Morice și J. C. E. Simpson (1940); L. Ruzicka și colab. (1946, 1949); C. Djerassi și colab. (1956)
p.t. 273–274°C	scoarța de *Myrica gale*	A. A. Riabinin și L. G. Matiuhina (1959)

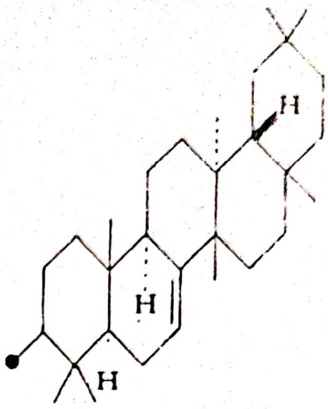
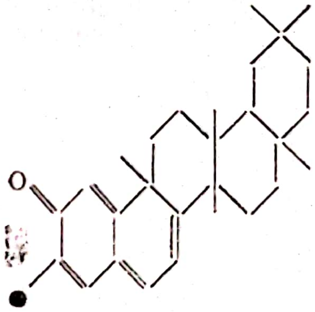
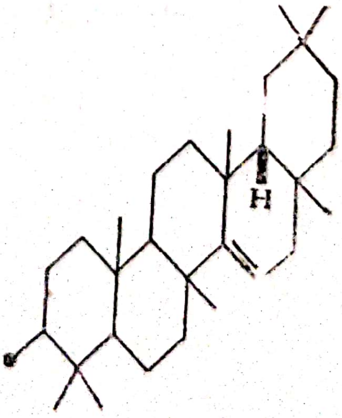
Denumirea substanței	Formula chimică
Multiflorenol	
Pristimerină	 structură probabilă
Taraxerol (Alnulină, Tiliadină, Schimiolă)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit in	Autori
p.t. 188–189° $[\alpha]_D$ – 28°	lemnul de *Gelonium multiflorum*	H. N. Khastgir și P. Sengupta (1961)
cristale portocalii p.t. 219–220°C	*Pristimera indica* și *grahami*, *Celastrus dispermus*, *Denhamia pittosporoides*	Bhatnagar și Divekar (1951); P. K. Grant și colab. (1957–1960)
p.t. 279–282°C $[\alpha]_D$ + 3° (cloroform)	ulei eteric de *Anthemis nobilis* *Taraxacum officinale* și alte *Compositae*, *Alnus incana* și *glutinosa*, *Tilia cordata* și alte uleiuri eterice	S. Burrows și J. C. E. Simpson (1938); E. Koller și colab. (1950); J. M. Beaton și colab. (1955); J. J. Herrera și colab. (1956)

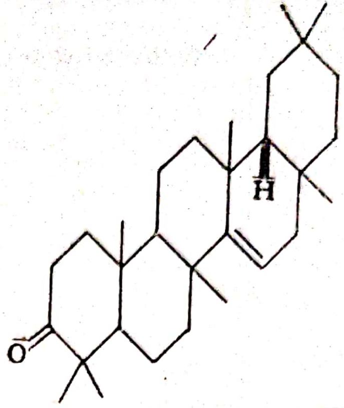
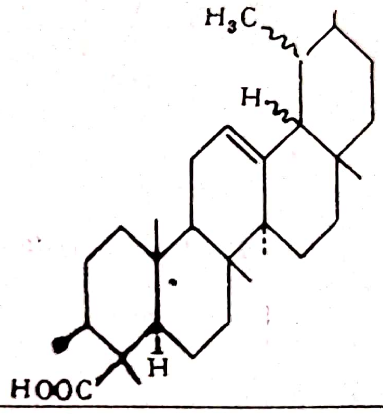
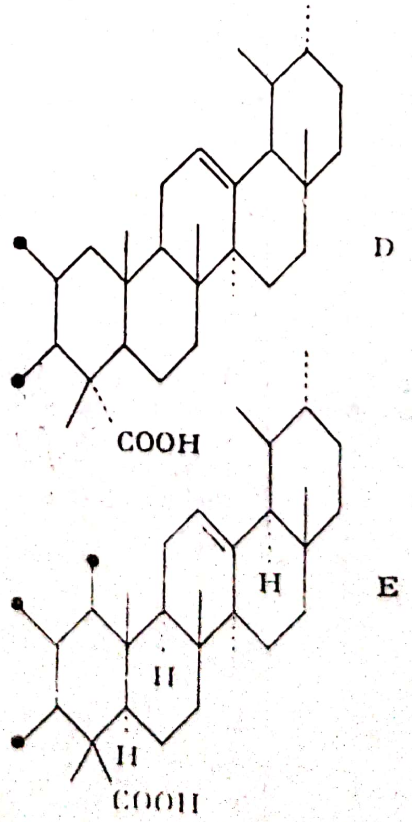
Denumirea substanţei	Formula chimică
Taraxeronă (Protalnulină, Schimionă)	
cu schelet ursanic Acid bosvelinic (β)	
Acid comic D şi E	 D COOH H E H H COOH

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 240—241°C $[\alpha]_D^{20}$ + 11° (cloroform)	scoarţa de *Alnus glutinosa, viridis* şi *incana*	J. Zellner şi colab. (1925/26); K. Takeda (1941); E. Koller şi colab. (1950)
p.t. 238—240°C $[\alpha]_D^{20}$ + 119° (cloroform)	răşina de *Boswellia carterii* şi *frereana*	A. Tschirch şi Halbiy (1898); A. Winterstein şi G. Stein (1932); L. Ruzicka şi W. Wirz (1939); Ph. Bilham şi colab. (1942)
p.t. 328—330°C (desc.) $[\alpha]_D^{31}$ + 104° (1% piridină)	*Commiphora pyracanthoides*	A. F. Thomas şi colab. (1961)

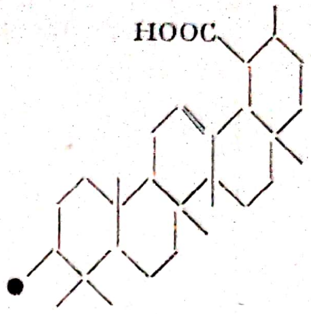
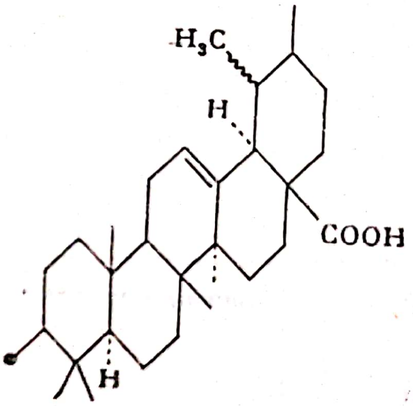
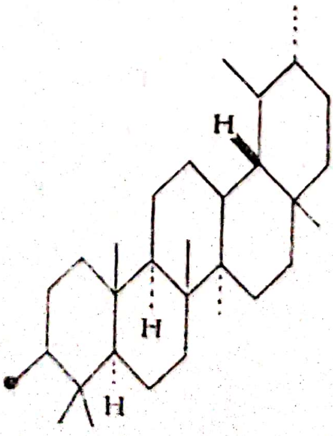
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid 3-hidroxi-$\Delta^{21:13}$-ursen-29-carboxilic	
Acid ursolic (Ursonă, Primol, Malol)	
α-Amirină (α-Amirenol)	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 303,5 °C	rădăcinile de *Bryonia dioica*	G. Biglino (1962)
p.t. 285–291°C $[\alpha]_D^{21}$ + 62,5° ...+69,1°	ulei eteric din frunze şi fructe de numeroase *Rosaceae*, *Ericaceae* şi *Labiatae*	H. Trommsdorff (1854); S. Kuvada şi colab. (1933); K. S. Markley şi colab. (1937); T. Kariyone şi colab. (1953); C. H. Brieskorn şi colab. (1953); A. Zürcher şi colab. (1954); G. H. Stout şi K. L. Stevens (1963)
p.t. 186°C $[\alpha]_D$ + 83° (cloroform)	răşina de Manila-elemi şi alte răşini de *Burseraceae*, florile de *Spartium iunceum*	O. Dischendorfer (1932); C. Wehmer (1932); O. C. Musgrave şi colab. (1952); A. Meisels şi colab. (1949, 1956); A. Melera şi colab. (1956); D. D. Phillips şi D. E. Tuites (1956)

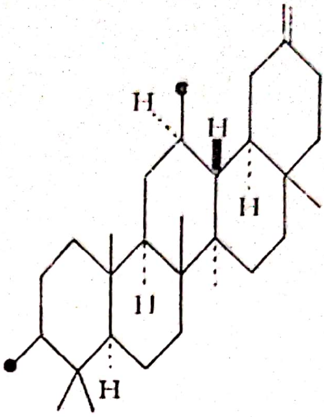
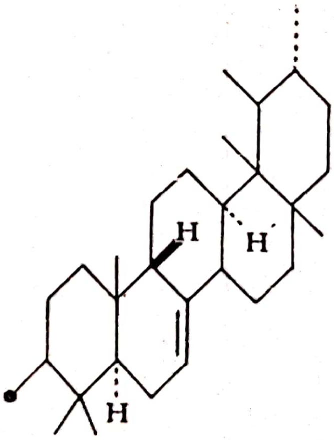
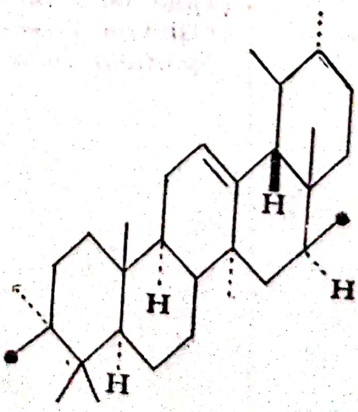
Denumirea substanței	Formula chimică
Arnidiol	
Bauerenol	
Breină	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 257 °C	ulei eteric de *Arnica montana*	T. Klobb (1904–1906, 1911); H. Dieterle şi colab. (1940/41); J. O. Santer şi R. Stevenson (1962)
p.t. 206–208 °C $[\alpha]_D -30°$ (cloroform)	lemnul de *Acronychia baueri, Gelonium multiflorum*	F. N. Lahey şi M. N. Leeding (1958); H. N. Khastgir şi P. Sengupta (1961)
p.t. 221–223 °C $[\alpha]_D +66°$ (etanol)	răşina de Manila-elemi	Baup (1851); J. M. Morice şi J. C. E. Simpson (1940); G. Büchi şi colab. (1946); W. Laird şi colab. (1960)

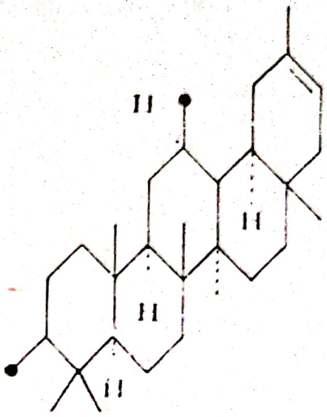
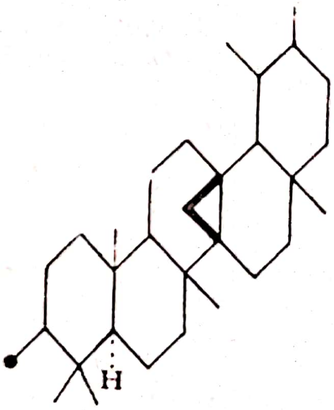
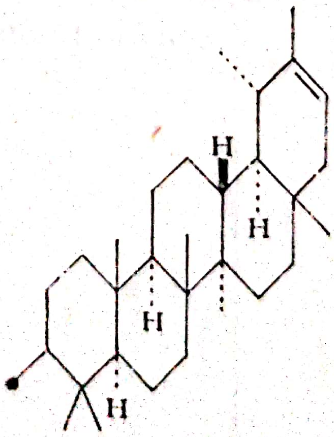
Denumirea substanței	Formula chimică
Faradiol	
Filantol	
Pseudotaraxasterol	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 236–237 °C	ulei eteric de *Tussilago farfara*	J. O. Santer şi R. Stevenson (1962)
p.t. 233–234 °C $[\alpha]_D^{15}$ + 43° (cloroform)	scoarţa rădăcinilor de *Phyllanthus engleri*	K. B. Altermann şi F. B. Kipping (1951); D. H. R. Barton şi colab. (1953/54), A.R.H. Cole (1954)
p.t. 202–215 °C	răşina rădăcinilor de *Taraxacum officinale*	T. R. Anes şi colab. (1955)

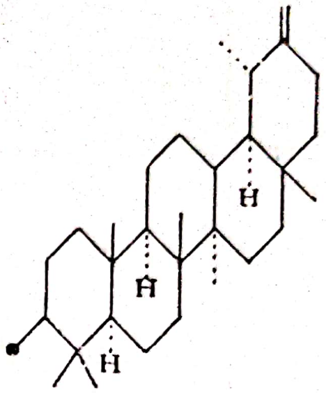
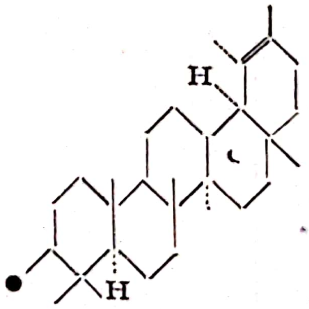
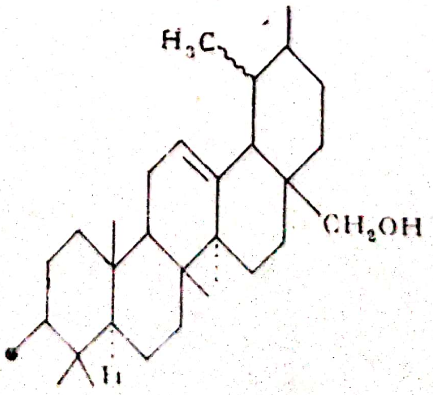
Denumirea substanței	Formula chimică
Taraxasterol (α și β) (α-Lactucerol, β-Lactucerol, α-Antesterol)	 α β
φ-Taraxasterol (Heterolupeol)	
Uvaol	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 220—222°C $[\alpha]_D^{20}$ + 97° (cloroform) p.t. 168—180°C $[\alpha]_D$ + 48°. . . +53,8° (cloroform)	rășini și uleiuri eterice de multe *Compositae* și *Apocynaceae*	S. Burrows și J. C. E. Simpson (1938); G. Hesse și colab. (1941); J. Zimmermann (1946); O. Jeger (1950); T. R. Anes și colab. (1954); J. Grzibovska și colab. (1954)
p.t. 217—219°C $[\alpha]_D$ + 45. . . +50° (cloroform)	rășina rădăcinilor de *Taraxacum officinale* și kok-saghîz, *Cynara scolymus*; frunzele de *Ficus carica*	S. Burrows și J. C. E. Simpson (1938); G. Lardelli și colab. (1948); J. L. Beton și colab. (1953/54); W. Fruhstorfer (1954) J. J. Herrera și colab. (1956); A. K. Athnasios și colab. (1962)
p.t. 232—233°C $[\alpha]_D^{22}$ + 69°. . . +74° (cloroform)	frunzele de *Arctostaphylos uva-ursi*, *Leucothoe keiskei*, *Crategus cuneata*	K. Fujii și S. Osumi (1939/40); L. Ruzicka și R. Marxer (1940); H. Simada (1940); J. E. Orr și colab. (1945); A. Zürcher și colab. (1954)

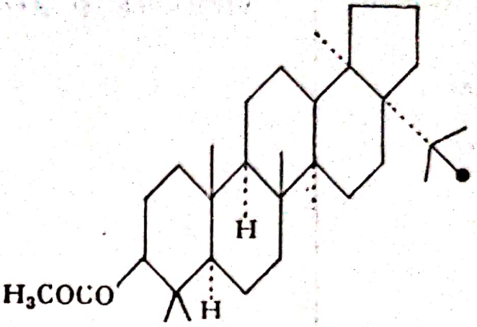
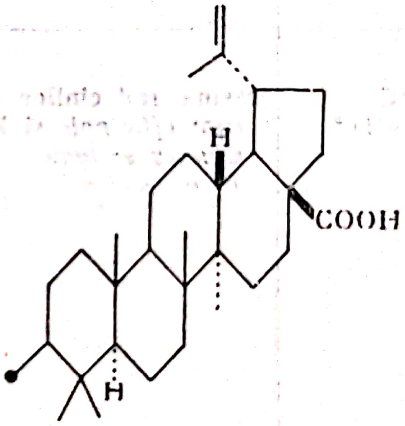
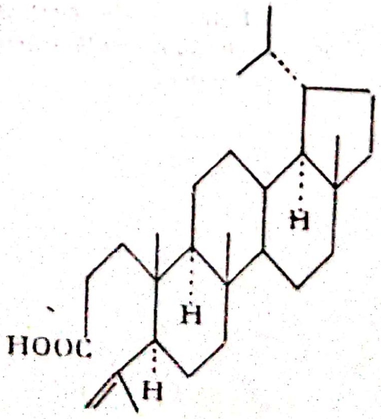
Denumirea substanței	Formula chimică
cu schelet lupanic 3-β-Acetoxi-22-hidroxi-hopan	
Acid betulinic	
Acid canaric	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 231–232°C $[\alpha]^{20}_{D}$ +39°	rășina dammar	J. Cerny și colab. (1963)
p.t. 316–320°C $[\alpha]_D$+8° (piridină)	frunzele de *Gratiola officinalis*, *Platanus orientalis*, scoarța de *Comus florida*, semințele de *Zizyphus spinosa*, *Melaleuca* sp., *Lemaireocereus* sp. și alte plante	F. Retzlaff (1902); L. Ruzicka și colab. (1938); R. Kawaguchi și K. W. Kim (1940); J. R. Anstee și colab. (1952); C. Djerassi și colab. (1954–1956); S. Iseda și K. Yagishita (1955)
p.t. 215–216°C $[\alpha]_D$+56,5° (cloroform)	*Canarium muelleri*	R. M. Carman și D. E. Cowley (1964)

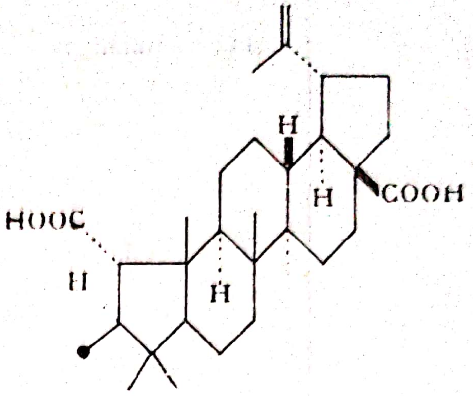
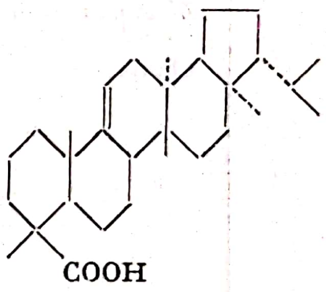
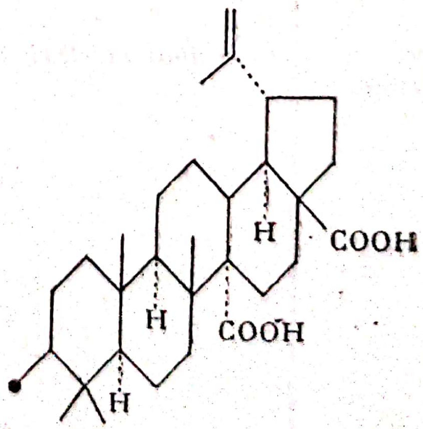
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid ceanotic (emolic)	
Acid davalic	
Acid melaleucic	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 350—354 °C (desc.) $[\alpha]_D^{18}$ +39° (etanol)	*Ceanothus americanus, Emmenospermum alphitonioides, Alphitonia excelsa*	P. L. Iulian și colab. (1938); J. P. Boyer și colab. (1958); A. J. Birch și colab. (1960); P. de Mayo și A. N. Starratt (1961); R. Mechoulam (1961, 1962); R. A. Eade și colab. (1962); P. de Mayo - Starratt (1962
p.t. 283 °C	*Davallia divaricata*	K. Nakanishi și colab. (1963)
p.t. 363—364 °C	scoarța de *Melaleuca rhaphiophylla, cuticularis* și *viminea*	H. R. Arthur și colab. (1956); C. S. Chopra și colab. (1963)

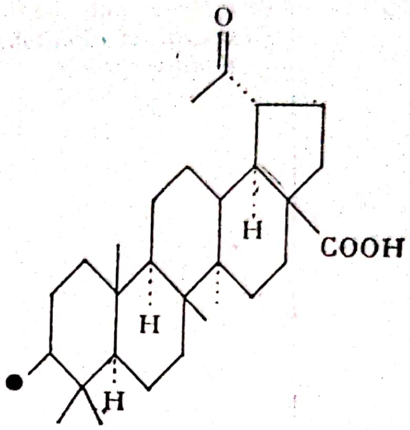
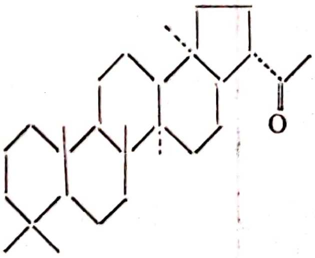
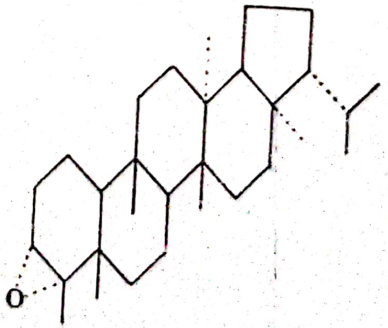
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid platanic	
Adiantonă	
Adiantoxid	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 285—287 °C $[\alpha]_D -51°$	scoarţa de *Platanus hybrida*	R. T. Aplin şi colab. (1963)
p.t. 222—224 °C $[\alpha]_D +81°$	*Adiantum capillus veneris*	G. Berti şi colab. (1963)
p.t. 229—231°C $[\alpha]_D^{30} +46,8°$	*Adiantum capillus veneris*	G. Berti şi colab. (1964)

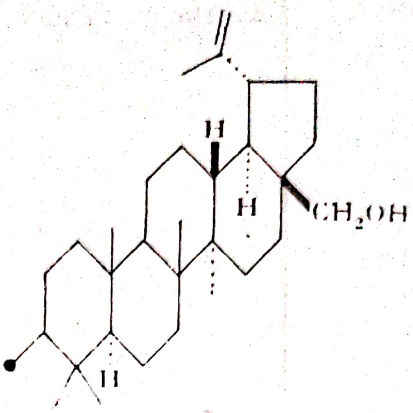
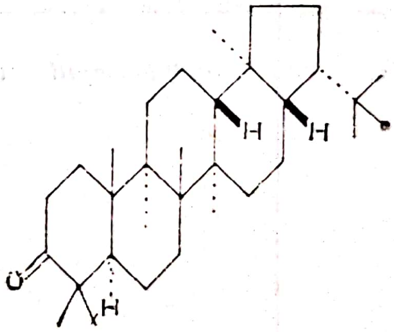
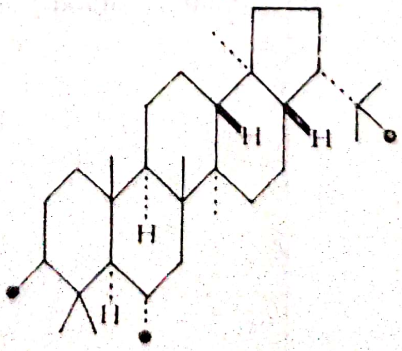
Denumirea substanței	Formula chimică
Betulină (Trochol)	
Hidroxihopanonă	
Leucotilină	

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 251–252°C $[\alpha]^{15}_{D}$ + 19,96° (piridină)	scoarţa de *Betula verucosa* şi de alte *Betulaceae*, de *Lophopetalum toxicum* şi seminţele de *Zizyphus spinosa*; seminţele de *Zizyphus vulgaris* şi alte plante	Lowitz (1788); O. Dischendorfer (1932); H. Dieterle şi colab. (1932); R. Kawaguchi şi K. W. Kim (1940); G. S. Davy şi colab. (1950); J. M. Guider şi colab. (1953); L. Djerassi şi colab. (1956)
p.t. 252–256°C $[\alpha]_{D}$ +64°	răşina de dammar	J. S. Mills şi A. E. A. Werner (1955); A. A. Ryabinin şi L. G. Matiuhina (1957); G. V. Baddley şi colab. (1960/61)
p.t. 335–336°C $[\alpha]^{20}_{D}$ + 56,5°	lichenii *Lecanora muralis*	S. Huneck (1961)

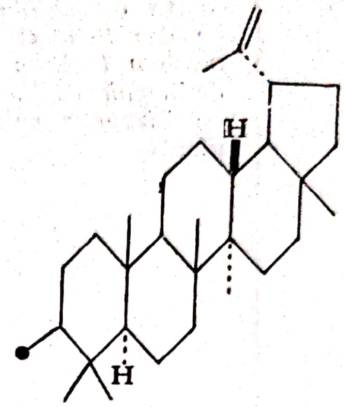
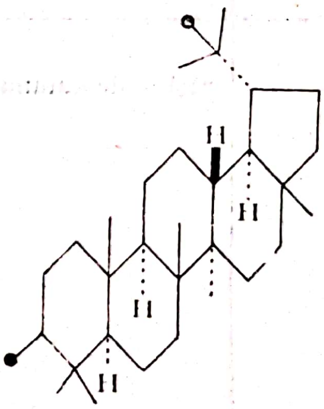
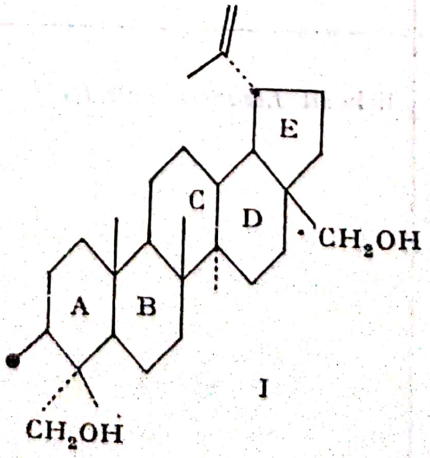
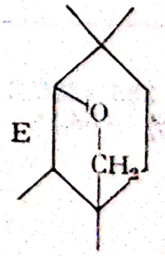
Denumirea substanței	Formula chimică
Lupeol (β-Viscol)	
Lupan-3β-20-diol	
Sorbicortol I și II	 E C D CH$_2$OH A B CH$_2$OH I  etc ca la I II

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 211—215°C $[\alpha]_D$ + 27,2° (cloroform)	cojile semințelor de *Lupinus luteus* și *albus*, scoarța de *Alstonia costulata* și *verticillosa*, frunzele de *Viscum album* și alte plante, galele *Neuroterus baccarum* forma *lenticularis*	E. Schulze (1904); N. H. Cohen (1909); O. C. Musgrave și H. M. Wagner (1952); T. R. Anes și colab. (1951); T. G. Halsall și colab. (1952); C. Djerassi și colab. (1955); G. Shaw și A. Yeadon (1962)
p.t. 238,5—241°C $[\alpha]_D$ + 5,5°	fructele de *Maclura pomifera*	K. G. Lewis (1959, 1961)
I. p.t. 193°C II. p.t. 263°C $[\alpha]_D$ + 24,6°	scoarța de *Sorbus aucuparia*	Danoff și Zellnea (1932); W. Lawrie și colab. (1960)

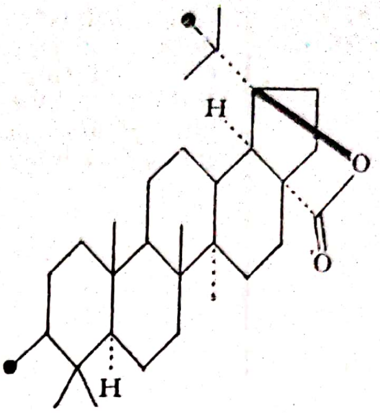
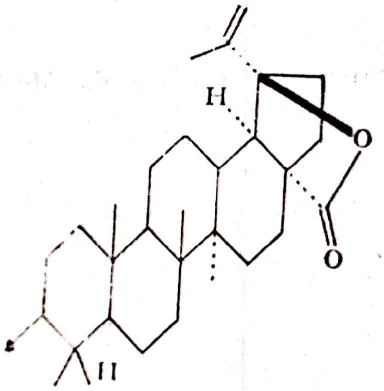
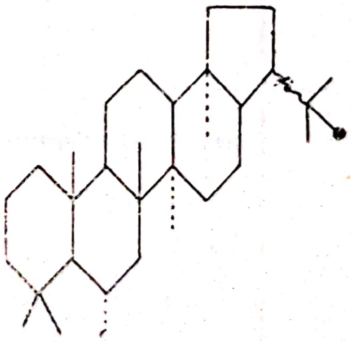
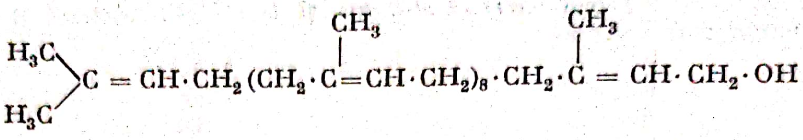
Denumirea substanței	Formula chimică
Stellatogenină	
Turberogenină	
Zeorină	
cu structură neprecizată	
Acid γ-elemolic (Acid monohidroximonocarboxilic)	$C_{30}H_{50}O_3$
Mairină	Dihidroxitriterpenoidă

Tabela 35 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 317–319°C $[\alpha]_D + 36°$ (cloroform)	*Lemaireocereus stellatus* și *treleasei*	C. Djerassi și colab. (1955/56)
p.t. 283–285°C $[\alpha]_D^{22} + 11°$ (cloroform)	*Lemaireocereus thurberi* și *stellatus*	C. Djerassi și colab. (1953, 1955)
p.t. 235°C $[\alpha]_D + 67°$ (piridină)	*Lecanora sordida* și numeroși alți licheni, *Cledonia deformis*	E. Paterno (1876); Y. Asahina și I. Yosioka (1940); D. H. R. Barton și T. Bruun (1952); A. A. Ryabinin și L. G. Matiuhina (1957, 1960); S. Huneck (1962); S. Huneck și J. M. Lehn (1963).
p.t. 281°C $[\alpha]_D^{20} + 68,8°$	rășina de Manila-elemi	H. Lieb și colab. (1924); K. H. Bauer (1928); L. Ruzicka și colab. (1931, 1942)
	Eugenia maire, frunze	H. Briggs și colab. (1961)

colab., 1956). S-a stabilit că solanesolul este constituit din 10 unități de izopren, cu următoarea formulă probabilă (R. A. W. Johnstone și J. R. Plimmer, 1959)



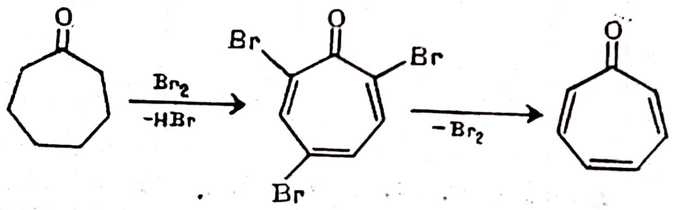
$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>C=CH\cdot CH_2(CH_2\cdot \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH\cdot CH_2)_8\cdot CH_2\cdot \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH\cdot CH_2\cdot OH$$

Solanesol (formulă probabilă)

Solanesolul are aspectul unei mase albe, cu p.t. 41,5—42,5°C.

TROPOLONE

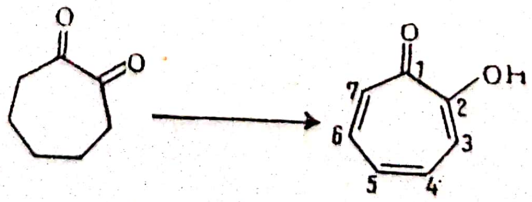
În uleiurile eterice ale unor *Pinaceae* au fost găsite substanțe cu schelet ciclic nesaturat format din 7 atomi de carbon, numit nucleu tropolonic. Substanța de bază a tropolonelor este tropona, ce se poate obține din cicloheptanonă prin bromurare și eliminare de acid bromhidric, urmată de debromurare (H. I. Dauben și H. I. Ringold, 1951)



Cicloheptanonă

Troponă

În mod analog se poate obține din cicloheptandionă tropolonă (J. W. Cook, 1951)



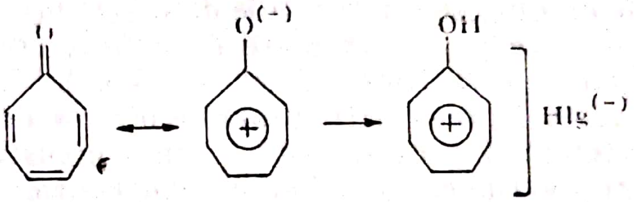
Cicloheptandionă

Tropolonă

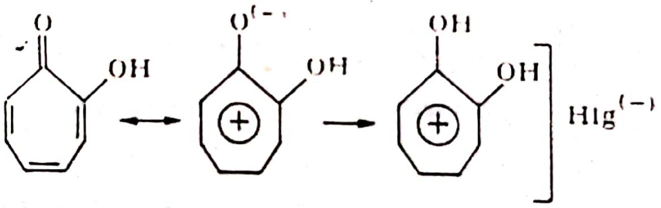
Tropona și tropolona prezintă maxime de absorbție caracteristice în UV (H. Hosoya și colab., 1962).

Tropolonele din regnul vegetal sînt derivaţi ai tropolonei. Tropolone apar şi ca produşi ai metabolismului unor mucegaiuri (*Penicillium*), în mediile de cultură a acestora (M. Dewar, 1955).

Tropolonele prezintă caractere aromatice pronunţate. Electronii π se găsesc ca şi în cazul benzenului uniform distribuiţi în nucleul tropolonic. Dintr-o serie de proprietăţi fizico-chimice şi din faptul că tropona dă unele reacţii caracteristice pentru cetone şi pentru alcooli şi că atît ea cît şi tropolona formează săruri cu hidracizii şi cu acidul picric, se deduce existenţa unor stări limită

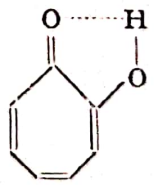


Troponă



Tropolonă

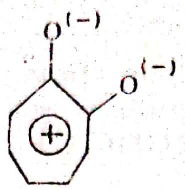
Spectrele în infraroşu ale tropolonelor confirmă existenţa acestor stări limită. Aceste spectre dovedesc de asemenea că la tropolonă există o legătură de hidrogen intramoleculară între gruparea hidroxil şi carbonil



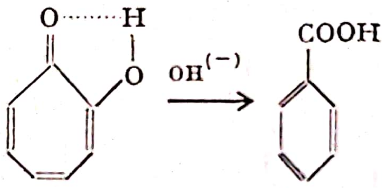
Tropolonele prezintă de asemenea spectre caracteristice în UV.

Au fost studiate recent spectrele Raman şi IR ale troponei (Y. Ikegami, 1962).

În soluţie apoasă tropolona se poate comporta, contrar caracterului bazic manifestat în formarea de săruri cu hidracizii, ca un acid, reacţionînd de exemplu cu carbonatul acid de sodiu cu degajare de CO_2. Caracterul acid al tropolonei se explică prin existenţa unui anion de culoare galbenă



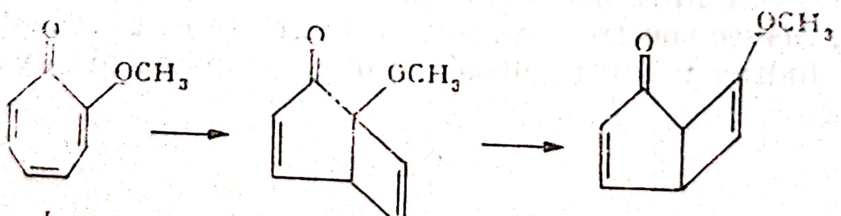
Tropolonele dau multe din reacţiile de substituţie caracteristice substanţelor aromatice, care sînt studiate de chimia organică. Stabilitatea nucleului tropolonic este mai mică decît a nucleului benzenic, ceea ce se manifestă prin transformarea relativ uşoară a multor derivaţi ai tropolonelor în derivaţi aromatici propriu-zişi în urma îngustării ciclului. Astfel tropolona trece sub acţiunea alcaliilor în acid benzoic



Tropolonă

Acid benzoic

Eterul metilic al tropolonei, I, suferă o rearanjare fotochimică trecînd în produsul biciclic, II, care se izomerizează în III (W. G. Dauben, 1960; O. L. Chapman şi D. J. Pasto, 1960)



I

II

III

Cu metalele grele (Cu, Ni, U etc.) tropolonele formează combinaţii coordinative ce pot servi la izolarea lor. Cu clorura ferică se obţin coloraţii verzi pînă la roşii folosite la identificarea tropolonelor.

Unele tropolone naturale, cum sînt β-dolabrina, chamaecina, nootcatina şi tujaplicinele, prezintă în structura lor unele asemănări cu terpenoidele. În unele uleiuri eterice, de exemplu în cel de *Thuja plicata*, se găsesc mai multe tropolone înrudite structural.

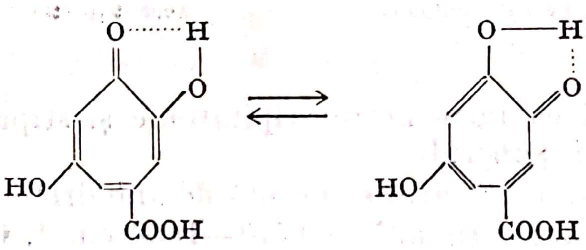
Nucleul tropolonic mai apare în alcaloidul colchicină și în unii alcaloizi înrudiți (v. capitolul alcaloizi), de asemenea în purpurogalină (benzotropolonă), care se găsește sub formă glicozidică în unele gale (v. capitolul glicozizi, p. 811).

Majoritatea tropolonelor sînt substanțe puternic toxice.

Tropolonele se pot separa între ele prin cromatografie pe hîrtie (E. Zavarin și colab., 1959).

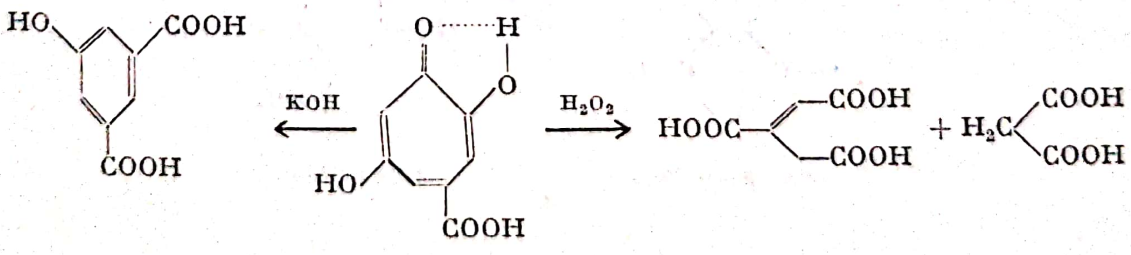
Acidul stipitatic, una din cele mai bine studiate tropolone naturale, a fost descoperit în culturile de *Penicillium stipitatum* (J. Birkinshaw și colab., 1942).

Prin acetilarea acidului stipitatic se obțin doi derivați acetilați izomeri cu p.t. 172,5 și 176—178 °C, iar prin metilare cu diazometan doi derivați metilați izomeri cu p.t. 126—128 °C și 189—190 °C, ceea ce se explică prin existența acidului stipitatic sub două forme izomere datorită posibilității atomului de hidrogen de la gruparea — OH învecinată grupării carbonilice de a migra de la un atom de oxigen la altul.



Acid stipitatic

Prin topire cu KOH acidul stipitatic este transformat în acid 5-hidroxiizoftalic (M. Dewar, 1945), iar prin degradare cu H_2O_2 în mediu alcalin, în acid aconitic și malonic (R. Corbett și colab., 1950)

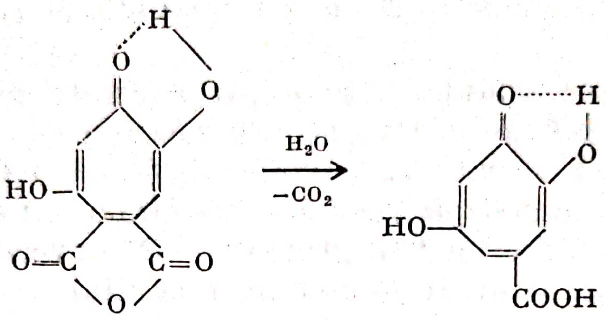


Acid 5-hidroxiizoftalic — Acid stipitatic — Acid aconitic — Acid malonic

Acidul stipitatic se izolează din mediile de cultură a mucegaiului *Penicillium stipitatum* sub formă de sare de magneziu prin evaporarea soluției nutritive în vid, descompunerea sării de magneziu cu HCl 2n și recristalizare din apă (randament 0,3—0,6 g la litru).

Acidul stipitatic a fost obținut și prin sinteză (J. Barthels-Keith și colab., 1951).

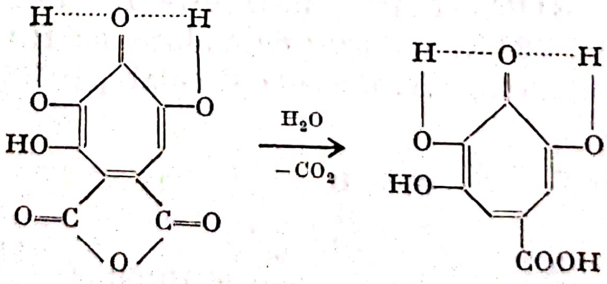
Acidul stipitatonic, produs în mediile de cultură de către *Penicillium stipitatum Thom*, trece la fierbere prin hidroliză și eliminare de CO_2 în acid stipitatic (W. Segal, 1957)



Acid stipitatonic Acid stipitatic

Aceleași relații ca între acizii stipitatonic și stipitatic există între **acizii puberulonic** și **puberulic.**

Acidul puberulonic, a cărui structură de anhidridă a fost confirmată prin spectrele în infraroșu (bandă la 1770—1830 cm⁻¹, G. Aulin-Erdtman și H. Theorell, 1950; A. Johnson și colab., 1951), suferă la fierberea cu apă hidroliză cu pierdere de CO_2 trecînd în acid puberulic



Acid puberulonic Acid puberulic

Acidul puberulic formează ca și acidul stipitatic, din motivele arătate, doi derivați metilați izomeri, cu p.t. 112—113 și 271—272 °C.

Acizii puberulic și puberulonic se izolează sub formă de amestec din mediile de cultură de *Penicillium* neutralizate, prin precipitare cu sulfat de nichel și descompunerea sărurilor cu HCl. Acidul puberulonic se separă din amestec sub formă de sare de sodiu, iar acidul puberulic sub formă de acetat.

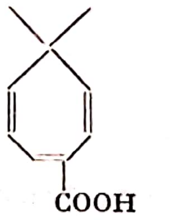
Acidul puberulonic a fost obținut și prin sinteză (T. Nozoe și colab., 1960).

α-, β- și γ-Tujaplicina sînt primele tropolone care au fost găsite în uleiul eteric al unor plante superioare. α-Tujaplicina a fost prima tropolonă naturală a cărei structură a putut fi lămurită în mod cert (H. Erdtman și J. Gripenberg, 1948; K. Sisido și colab., 1961). Tujaplicinele sînt izopropil-tropolone izomere cu acțiune insecticidă puternică (E. Rennerfelt, 1948).

Tujaplicinele se izolează din lemnul de *Thuja* prin extragere cu acetonă, trecere în eter, purificarea soluției eterice și precipitarea tropolonelor cu CO_2.

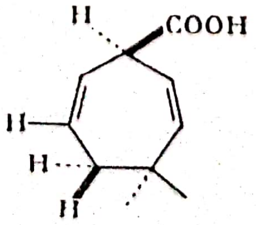
Cele trei tujaplicine au fost obținute și prin sinteză (T. Nozoe și colab., 1950/51).

Înrudit cu tujaplicinele este acidul tujic, izolat din lemnul de *Thuja plicata* (A. B. Anderson și E. C. Sherrard, 1933; H. Erdtman și J. Gripenberg, 1948/49; R. E. Davis și A. Tulinsky, 1962). În același lemn a fost găsit și esterul metilic al acidului tujic (p.t. 34 —35 °C, E.F. Kurth, 1950).



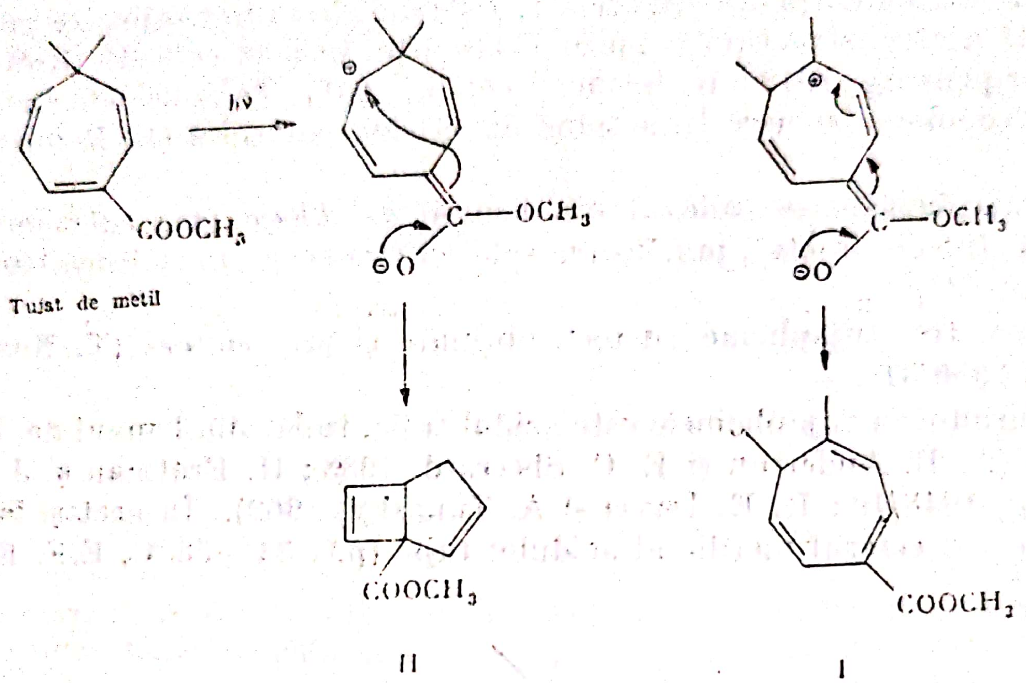
Acid tujic
(p.t. 88—89°C)

Prin reducerea parțială a acidului tujic a fost obținut acidul 4,4-dimetil-2,6-cicloheptadienic, care se găsește probabil în *Libocedrus formosana* (D. J. Pasto, 1962).

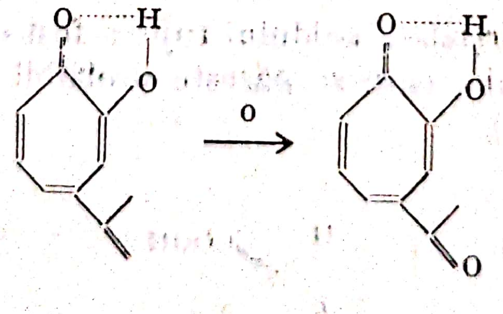


Acid 4,4-dimetil-2,6-cicloheptadienic

Tujatul de metil se transformă prin iradiere în soluție eterică în cicloheptatriena I (40—50%) și produsul biciclic II (25—30%) (O. L. Chapman și S. L. Smith, 1962)

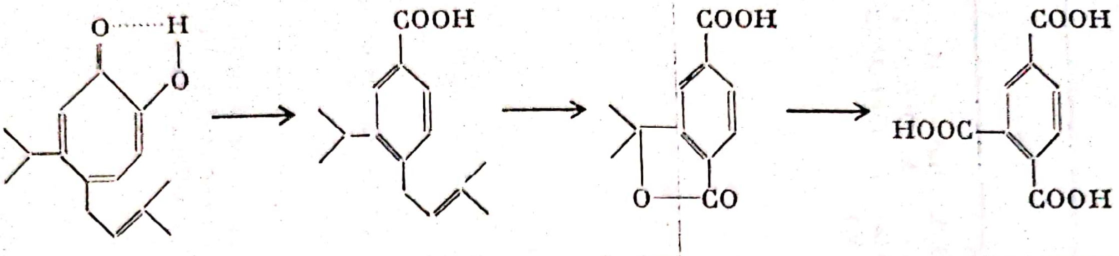

hν
COOCH$_3$
Tujat de metil
C—OCH$_3$
⊖O
C—OCH$_3$
⊖O
COOCH$_3$
II
COOCH$_3$
I

β-Dolabrina este o 4-izopropenil-tropolonă, care trece prin degradare oxidativă cu H_2O_2 și acid periodic parțial în acetil-tropolonă (T. Nozoe și colab., 1957)



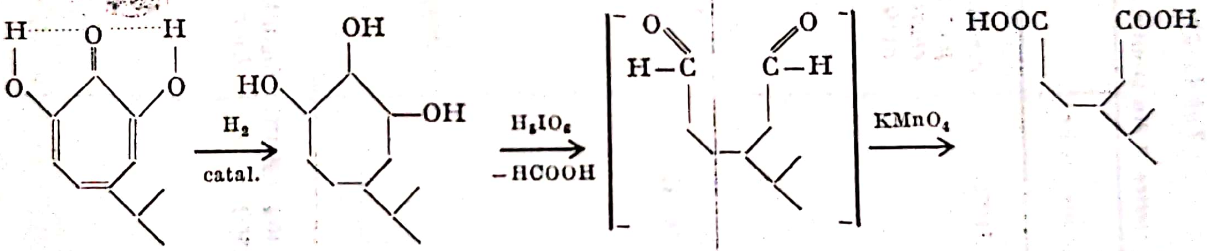
β-Dolabrină   Acetil-tropolonă

Nootcatina are structura unei sesquiterpen-tropolone. Supusă acțiunii alcaliilor nootcatina suferă o rearanjare cu formarea unui acid de tip benzoic, care trece prin tratare cu HNO_3 într-o lactonă și mai departe în acid trimelitic (H. Erdtman și W. Harvey, 1952)

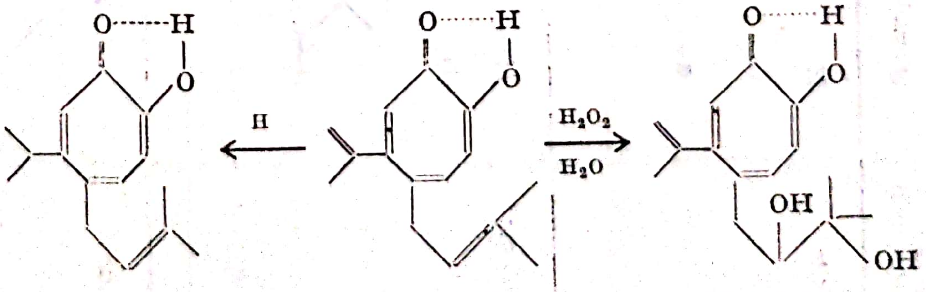

Nootcatină
Lactonă
Acid trimelitic

Nootcatina este un fungicid și insecticid puternic. Izolarea ei din lemnul de *Chamaecyparis nootkatensis*, unde este însoțită de acizii chamic și chaminic (v. p. 1518), se face prin antrenare cu vapori de apă sau prin extragere cu acetonă sau eter, urmată de antrenare cu vapori (B.Carlsson și colab., 1952).

Chamaecina (**β-tujaplicinolul**) este o 7-hidroxi-4-izopropil-tropolonă, care trece prin hidrogenare catalitică într-un triol saturat; acesta dă prin oxidare succesivă cu acid periodic și $KMnO_4$ acid formic și acid β-izopropil-adipic (J.A. T. Gardner și G. M. Barton, 1958)


Chamaecină (β-tujaplicinol)
Triol
Acid β-izopropiladipic

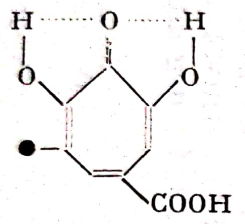
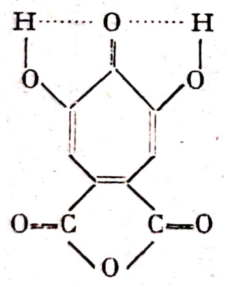
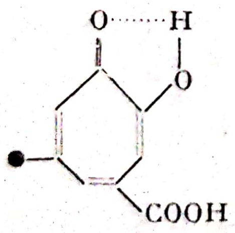
Procerina este o dehidro-nootcatină, care trece prin hidrogenare catalitică în nootcatină, iar prin tratare cu H_2O_2 urmată de hidroliză în procerin-glicol, din care se eliberează acetonă prin degradare cu acid periodic (J. Runeberg, 1961)


Nootcatină
Procerină
Procerin-glicol

Uleiurile eterice sau mediile de cultură în care au fost găsite tropolone sînt arătate în tabela 36.

Tabela 36

Tropolone din uleiuri eterice și din mediile de cultură a unor mucegaiuri

Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică	Constante fizice	Găsit în	Autori
Acid puberulic		p.t. 316°C	mediile de cultură de *Penicillium puberulum, aurantio-virens, cyclopium viridicatum* și *yohannioli*	J. Birkinshaw și H. Raistrick (1932); A. Oxford și colab. (1942); R. Corbett și colab. (1950)
Acid puberulonic		p.t. 286°C	,,	,,
Acid stipitatic		p.t. 302—304°C (desc.)	mediile de cultură de *Penicillium stipitatum*	J. Birkinshaw și colab. (1942); M. Dewar (1945); R. E. Corbett și colab. (1950)

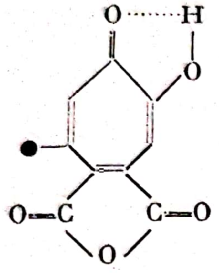
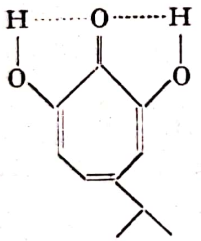
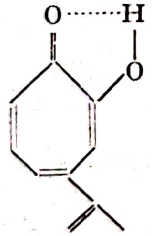
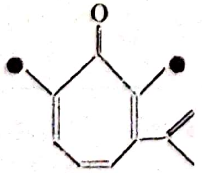
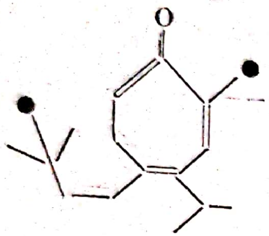
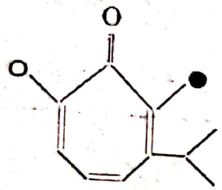
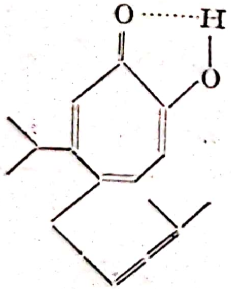
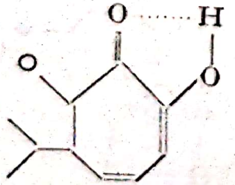
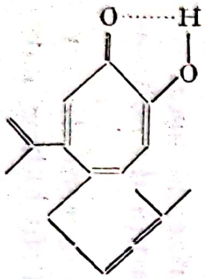
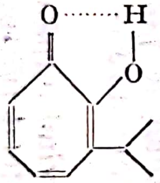
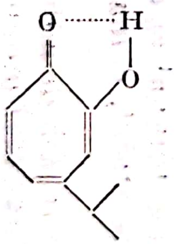
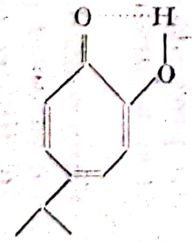
Acid stipitatonic		p.t. 237—237,5°C	mediile de cultură de *Penicillium puberulum, aurantio-virens* și alte sp.	W. Segal (1957, 1959)
Chamaecină (β-Tujaplicinol, 7-Hidroxi-4-izopropiltropolonă)		p.t. 57,5—58 °C	ulei eteric din lemnul de *Thuja plicata*	J. A. F. Gardner și G. M. Barton (1958)
β-Dolabrină		p.t. 58—59°C	ulei eteric din lemnul de *Thujopsis dolobrata* și *Thuja plicata*	T. Nozoe și colab. (1957); J. A. F. Gardner și G. M. Barton (1958)
α-Dolabrinol		p.t. 141,5—142,5 °C	lemnul de *Cupressus pygmaea*	E. Zavarin (1962)

Tabela 36 (continuare)

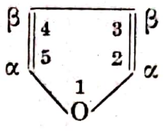
Denumirea (în ordine alfabetică)	Formula chimică	Constante fizice	Găsit în	Autori
Hidro-nootcatinol		p.t. 107—108°C	lemnul de *Cupressus lindleyi Klotsch*	E. Zavarin și J. G. Bicho (1963)
Izopigmacină		p.t. 111—112°C	lemnul de *Papuacedrus torricellenis*	E. Zavarin (1962)
Nootcatină		p.t. 95—96°C	ulei eteric din lemnul *Chamaecyparis nootkatensis, Cupressus macrocarpa* și *Juniperus chinensis*	B. Carlsson și colab. (1952); R. E. Corbett și D. E. Wright (1953); T. Nakatsuka și J. Hirose (1956)
Pigmacină		p.t. 39—40°C	lemnul de *Cupressus pygmaea*	E. Zavarin și A. B. Anderson (1961)

Procerină		p.t. 71 – 72°C	ulei eteric de *Juniperus procera*	J. Runeborg (1961)
α-Tujaplicină		p.t. 34°C	ulei eteric din lemnul de *Thuja* sp., *Thujopsis dolobrata* și rădăcinile de *Chamaecyparis taiwanensis*	H. Erdtman și J. Gripenberg (1948); T. Nozoe și colab. (1951); Y. T. Lin și colab. (1955)
β-Tujaplicină (Hinokitol)		p.t. 52 – 52,5°C	ulei eteric de *Chamaecyparis* sp., *Thujopsis dolobrata* și *Thuja plicata* și altele	N. Hirao (1926); T. Nozoe și colab. (1936); Y. A. F. Gardner și G. M. Barton (1958); E. Zavarin și A. B. Anderson (1956)
γ-Tujaplicină		p.t. 82°C	ulei eteric de *Thuja occidentalis* și *plicata*, *Libocedrus decurrens*, *Chamaecyparis thyoides*	A. Anderson și E. Sherrard (1933); H. Erdtman și J. Gripenberg (1948/49); E. Zavarin și A. B. Anderson (1956)

SUBSTANȚE HETEROCICLICE CU OXIGEN CA HETEROATOM

În uleiurile eterice și în diferite țesuturi vegetale se întîlnesc o serie de substanțe monoheteroatomice, heteroatomul fiind oxigenul. După natura heterociclului, aceste substanțe se grupează în derivați ai furanului, α-pironei, benzo-piranului, γ-pironei și lactone.

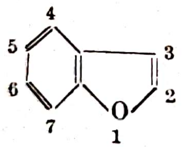
Derivați ai furanului. Substanțele din această grupă derivă de la furan, care se prezintă ca un lichid incolor (p. f. 31 °C), miscibil cu solvenții organici, insolubil în apă.



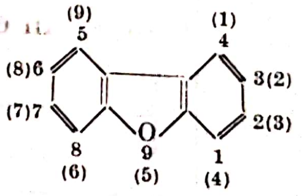
Furan

Furanul dă reacții de adiție și de substituție, datorită caracterului său în parte nesaturat, în parte slab aromatic.

Dintre derivații furanici întîlniți în plante unii derivă direct de la furan, alții derivă de la sisteme în care nucleul furanic este condensat cu unul sau două nuclee benzenice. Astfel de sisteme sînt benzofuranul, numit cumaronă, și dibenzofuranul sau difenilen-oxidul.



Cumaronă

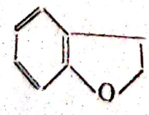


Dibenzofuran

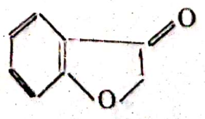
În prezența acizilor furanul și cumarona se polimerizează ușor, pe cînd dibenzofuranul este stabil, nemanifestînd nici o tendință de polimerizare.

Cumarona dă ușor reacții de adiție, avînd după cum se vede din formulă un caracter nesaturat mai pronunțat decît furanul. Prin hidrogenare trece în dihidro-cumaronă, numită cumaran.

În plante se întîlnesc și derivați ai 3-ceto-cumaranului numit cumaranonă.



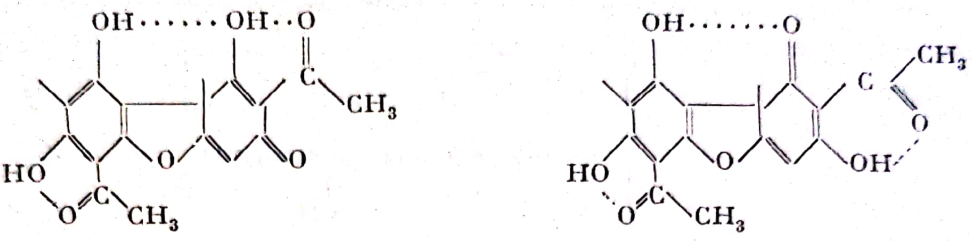
Cumaran



Cumaranonă

Derivați ai dibenzofuranului se întîlnesc îndeosebi în licheni.

Cel mai de mult cunoscut dibenzofuran este **acidul usnic**. Spectrele în IR și de rezonanță proton-magnetică indică că în acidul usnic există 3 legături de hidrogen, conform formulării a sau b (G. Forsén și colab., 1962)



a *b*

Acid usnic

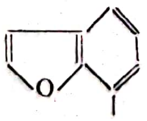
Derivați furanici au fost izolați și din mediile de cultură ale unor microorganisme.

Majoritatea derivaților furanului întîlniți în plante sînt substanțe cristaline, ceilalți derivați fiind lichizi sau uleioși.

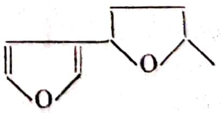
Nucleul furanic apare cîteodată legat de un schelet pseudosesqui-, respectiv pseudoditerpenoidic. Acesta este de exemplu cazul pseudosesquiterpenoidelor **ngaiona, ipomeamarona** și **mioporona,** prezentate mai jos (tabela 37). Mioporona este un ulei gălbui, cu gust slab amărui. Ea se formează *în vivo* probabil prin deschiderea inelului tetrahidrofuranic al ngaionei. Derivați furanici în care nucleul furanic este legat de un schelet terpenoidic tipic sînt tratați la terpenoide.

Se mai întîlnesc derivați ai furanului în seria acetilenelor naturale (v.p. 1326), a cumarinelor (v.p. 850), a flavonoidelor (v.p. 863) și alte grupe de produși naturali.

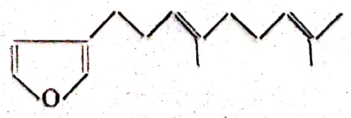
Au fost găsiți derivați furanici și în produșii de transformare ai unor materiale vegetale. Astfel din uleiul de fusel obținut din *Ipomoea batatas* au fost separați cromatografic următorii derivați ai furanului (I—IV) (J. Hirose și colab., 1962)



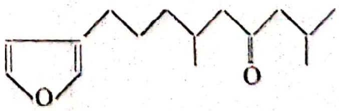
I



II



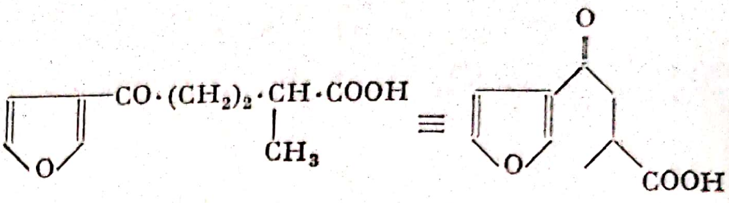
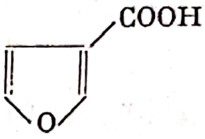
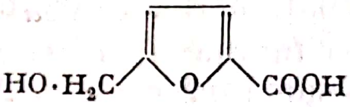
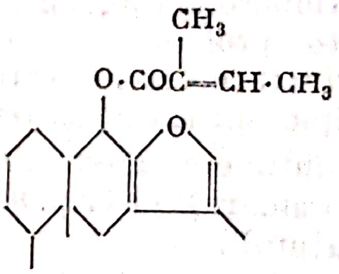
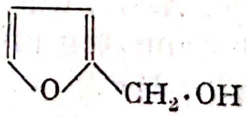
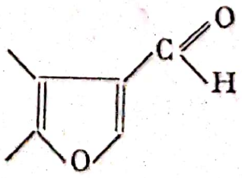
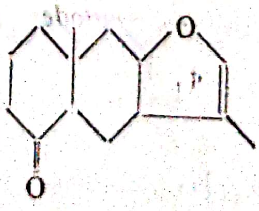
III



IV

Tabela

Principalii derivaţi ai furanului şi cumarone din

Denumirea substanţei	Formula chimică
Derivaţi ai furanului	
Acid batatic	
Acid furan-β-carboxilic	
Acid-5-hidroximetil-mucinic	
Albopetasină	
Alcool furfurilic	
3-Aldehida-4,5-dimetil-furfurilică	
Atractilonă	

37

uleiuri eterice şi alte surse vegetale (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 88,5–89,5 °C	cartofi infectaţi cu ciuperca *Ceratostomella fimbriata*, *Myoporum acuminatum*	F. H. Mc. Donald (1925) A. I. Birch şi colab. (1953); T. Kubota şi K. Naya (1954)
foiţe sau ace (apă) p.t. 121–122°C	ulei eteric de *Evonymus* sp., *Phaseolus multiflorus*, *Myoporum acuminatum*, frunze de tutun, cartofi infectaţi cu ciuperca *Ceratostomella fimbriata*	H. Rogerson (1912); T. B. Power şi A. H. Salvay (1913); E. Ramstad (1953); A. J. Birch şi colab. (1954); T. Kubota şi K. Naya (1954); I. Onishi şi K. Yamamoto (1956)
p.t. 165–167 °C	ciuperca *Gibberella fujikuroi*	A. Kawarada şi colab. (1956)
p.t. 106–107°C	rizomii de *Petasites albus*	F. Šorm şi colab. (1962)
lichid p.f. 170–171°C	ulei eteric de *Eugenia caryophyllata*	H. Masson (1909)
lichid p.f. 206–208°C	ulei eteric de *Eugenia caryophyllata*	H. Masson (1909)
p.t. 39°C $[\alpha]_D$ +40°	*Atractylodes japonica*	I. Yosioka şi colab. (1962)

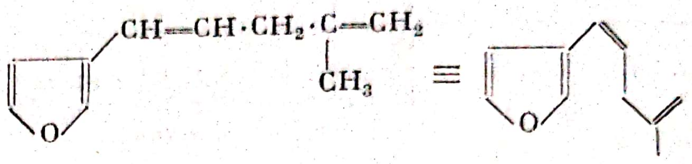
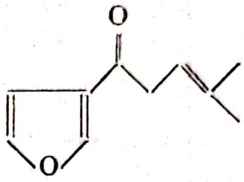
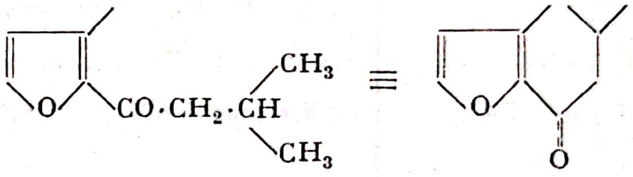
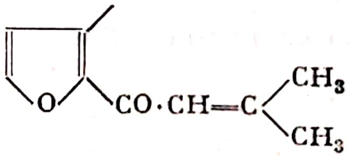
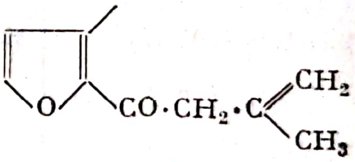
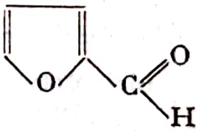
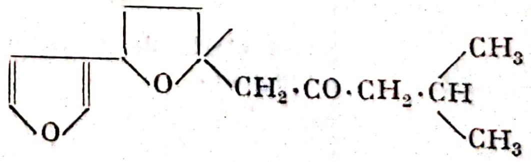
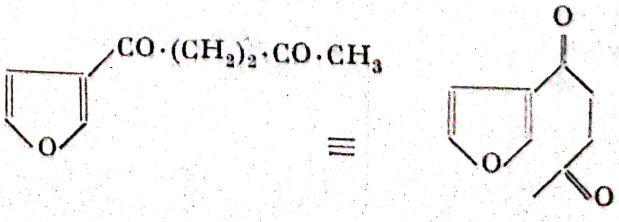
Denumirea substanței	Formula chimică
Clausenan (α)	
Egomacetonă	
Elsholtzionă (I) și dehidro-elsholtzionă (α și β) (II, III)	 I  II  III
Furfurol (aldehidă furfurică)	
Ipomeamaronă	
Ipomeanină	

Tabela 37 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
lichid p.f. 177–178°C	ulei eteric de *Clausena willdenovii*	B. S. Rao şi K. S. Subramanian (1935, 1936, 1948), T. Kubota şi K. Mayo (1954)
p.f.$_{764}$ 233°C n_D^{30} 1,4951 d_4^{30} 1,0097	*Perilla frutescens*	T. Ueda şi Y. Fujita (1962)
ulei p.f. 210°C	ulei eteric de *Elsholtzia cristata* şi *oldhami*	Y. Asahina şi colab. (1914, 1922); Y. R. Naves şi colab. (1960)
ulei p.f. 161–162°C	numeroase uleiuri eterice, alge marine, ciuperca *Armillaria matsutake*	F. W. Semmler (1906); G. Klein (1932); S. Murahashi (1938)
ulei p.f.$_4$ 130–135°C $[\alpha]_D^{24}$ +28°	tuberculi de *Ipomea batatas* infectate cu ciuperca *Ceratostomella fimbriata*	M. Hinoura (1950); T. Kubota şi colab. (1954/55)
p.t. 42–43°C $[\alpha]_D^{11}$ + 3,53°	ulei eteric de *Myoporum lactum* şi *acuminatum* şi ca la ipomeamaronă	T. H. Mc Donald (1925); A. I. Birch şi colab. (1953); T. Kubota şi colab. (1953–1955)

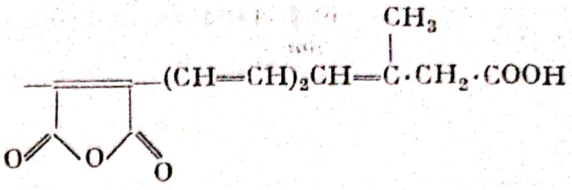
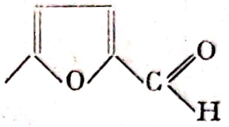
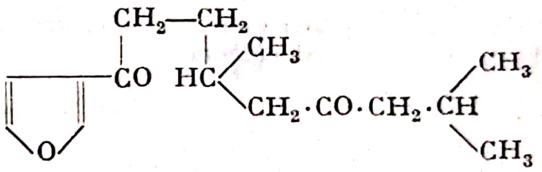
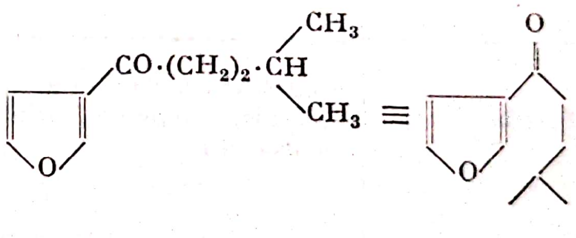
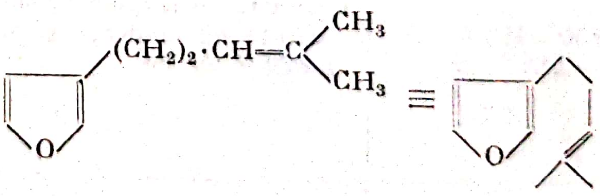
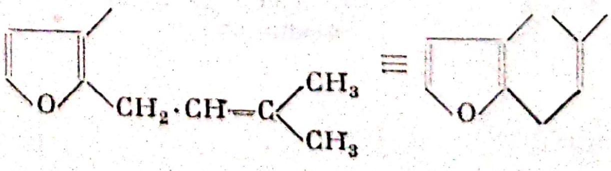
Denumirea substanței	Formula chimică
Itaconitină	
Metil-furfurol	
Mioporonă	
Ngaionă	antipodul optic al ipomeamaronei (formula vezi mai sus)
Perilacetonă	
Perilen	
Rosenoxid	

Tabela 37 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 168°C	*Aspergillus itaconicus*	K. Kinoshita şi S. Nakajima (1958, 1964)
ulei p.f. 186—187°C	algele *Enteromorpha*, ulei eteric din frunzele de tutun	T. Katayama (1956); I. Onishi şi K. Yamamoto (1956)
p.f. 117—119°C	ulei eteric de *Myoporum bontioides*	T. Kubota şi T. Matsuura (1957)
ulei p.f.$_{27}$ 182—183°C $[\alpha]_D$ −26,2°	ulei eteric de *Myoporum latum* şi *acuminatum*	F. H. Mc Dowall (1925, 1927); A. J. Birch şi colab. (1954); T. Kubota şi T. Matsuura (1956)
lichid p.f. 118—119°C	ulei eteric de *Perilla frutescens*	R. Goto (1937); T. Kubota şi K. Mayo (1954)
lichid p.f. 185—186°C	ulei eteric de *Perilla citriodora*	H. Kondo şi H. Suzuki (1936)
	ulei de trandafiri	C. F. Seidel şi M. Stoll (1959)

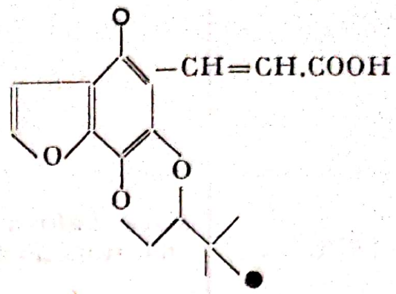
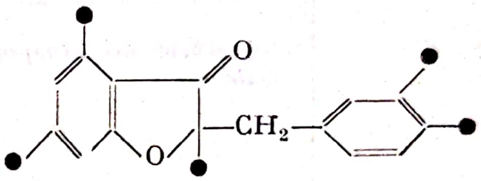
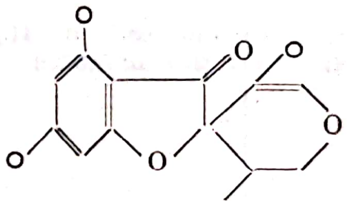
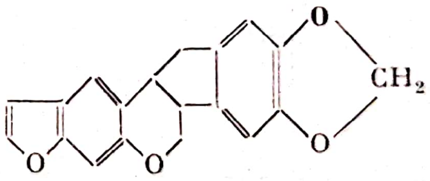
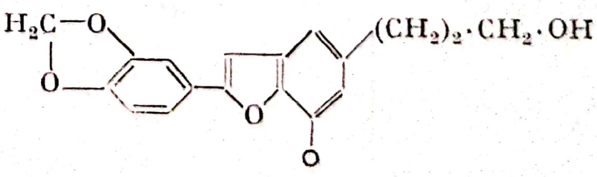
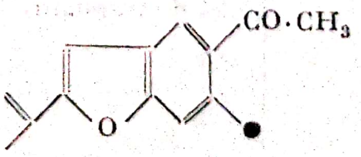
Denumirea substanței	Formula chimică
Cumarone și cumaranone Acid izobyak-angelicolic	 —CH=CH.COOH O O O O
Alfitonină	
Decloro-griseofulvină	
Edulină	
Egonol	 H$_2$C—O O (CH$_2$)$_2$·CH$_2$·OH O O
Euparină	

Tabela 37 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
foițe (etanol) p.t. 220°C $[\alpha]_D^{16}$ +5,3° (piridină)	fructele de *Angelica glabra*	T. Noguti și M. Kawakami (1942)
p.t. 225–226°C	lemnul de *Alphitonia excelsa*	A. J. Birch și colab. (1960)
ace (benzen) p.t. 179–181°C $[\alpha]_D^{19}$ +390° (acetonă)	mediile de cultură de *Penicillium griseofulvum* și *janczewskii*	J. Mc. Millan (1953)
p.t. 225°C	*Neorautanenia edulis*	B. L. van Duuren (1961)
ace sau prisme (metanol) p.t. 116–117°C	fructele de *Styrax* sp.	H. Okada (1915); S. Kawai și colab. (1938/39)
prisme (eter de petrol) p.t. 118,2–121 °C	rădăcinile de *Eupatorium purpureum* și *cannabium*	Lloyd (1870, 1875); Fr. Gizycki (1950); Z. Jerzmanovska (1954)

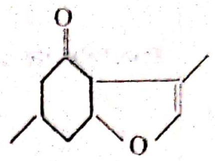
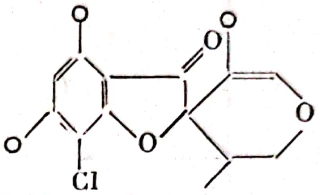
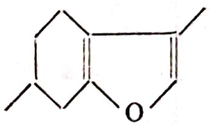
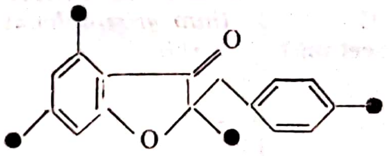
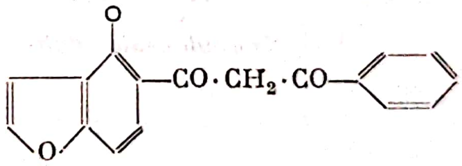
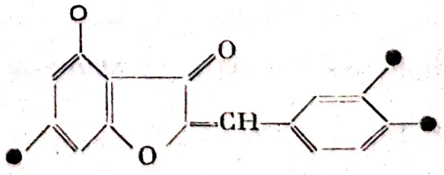
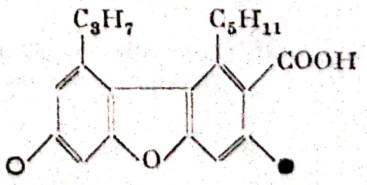
Denumirea substanţei	Formula chimică
Evodonă	
Griseofulvină	
Mentofuran	
Mesopsină	
Pongamol (Lanceolatină C)	
Rengasină	
Acid didimic	 C₃H₇ C₅H₁₁ COOH O O

Tabela 37 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 73°C $[\alpha]_D$ – 53,9° (cloroform)	ulei eteric de *Evodia hortensis*	C. J. van Hulssen (1942)
p.t. 220°C $[\alpha]^{19}_{5461}$ + 471° (acetonă)	culturi de *Penicillium griseofulvum* şi *janczewskii*	A. E. Oxford şi colab. (1930); P. W. Brian şi colab. (1947); J. F. Grove şi colab. (1947, 1951/52); J. Mc Millan (1954)
lichid p.f.$_{18}$ 80°C $[\alpha]^{25}_D$ + 92,5°	ulei de mentă (1–8 %)	H. Carles (1930); H. Schmidt (1947); R. H. Eastman (1950); P. Crabbe (1954)
p.t. 218–220°C (desc.)	*Maesopsis eminii*	N. F. Jones şi colab. (1963)
prisme (etanol+acid acetic) p.t. 128–129°C	seminţele de *Pongamia glabra* şi *Tephrosia lanceolata*	S. Rangaswami şi colab. (1941, 1954/55)
p.t. 220°C (desc.)	lemnul de *Melanorrhea* sp.	T. E. King şi colab. (1962/63); L. Farkas şi colab. (1963)
p.t. 172–173°C (desc.)	lichenii *Cladonia* sp.	Y. Asahina şi H. Nogami (1939); H. Castle şi F. Kubsch (1949); S. Shibata (1951)

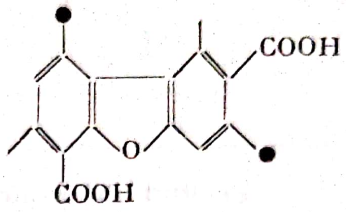
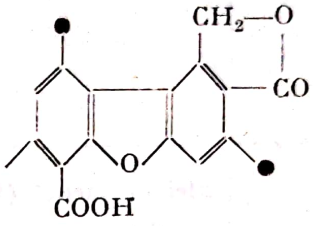
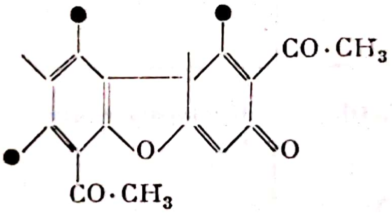
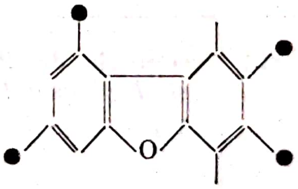
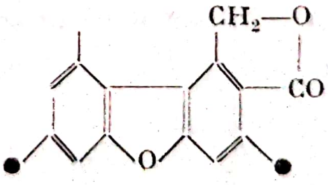
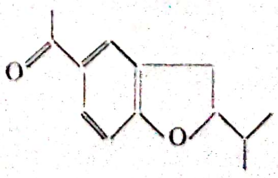
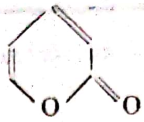
Denumirea substanţei	Formula chimică
Dibenzofurani Acid panaric	
Acid porfirilic	 CH_2—O CO O COOH
Acid usnic (usninic)	 CO·CH_3 O O CO·CH_3
Rodomirtoxină	 (formulă probabilă)
Strepsilină	 (formulă probabilă)
Trementonă	

Tabela 37 (continuare)

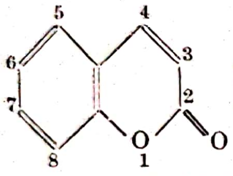
Constante fizice	Găsit în	Autori
ace p.t. 243—245°C	lichenii *Brocynea membranacea*	B. Akermark şi colab. (1955, 1959)
ace (etanol) p.t. 280—283°C (desc.)	lichenii *Haemmatoma* sp.	W. Zopf (1906); H. Erdtman şi C. A. Wochtmeister (1953, 1954)
prisme (benzen) p.t. 203°C $[\alpha]_D^{20}$ (±) 495° (cloroform)	în numeroşi licheni, *Evernia*, *Lecanora*, *Parmelia*, *Cetraria*, *Cladonia*, *Nephroma* şi altele	O. Hesse (1866, 1903); G. Klein (1932); Y. Asahina şi Y. Sakurai (1952)
p.t. 198—199°C	*Rhodomyrtus macrocarpa*	S. Trippett (1957)
ace (acid acetic glac.) p.t. 324°C	lichenii *Cladonia strepsilis*	W. Zopf (1903); S. Shibata (1951)
semicarbazona p.t. 218,7—219,7°C	*Eupatorium urticaefolium*	W. A. Bonner şi J. I. De Graw (1962)

DERIVAŢI AI α-PIRONEI. CUMARINE. Răspîndiţi în numeroase organe vegetale, constituind de multe ori componente ale uleiurilor eterice, se găsesc o serie de derivaţi ai α-pironei (cumalină).

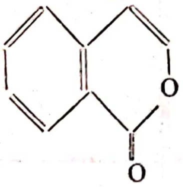


α-Pironă (cumalină)

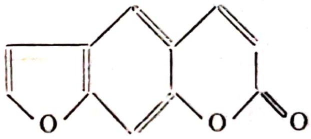
Cu cîteva excepţii α-pironele din regnul vegetal sînt derivaţi ai benzo-α-pironei, numită cumarină şi ai izocumarinei. În unele cazuri nucleul α-piranic este condensat cu un nucleu furanic, formînd 6,7- şi 7,8-furanocumarine, iar în alte cazuri cu un nucleu piranic, formînd 5,6- 6,7- şi 7,8-piranocumarine



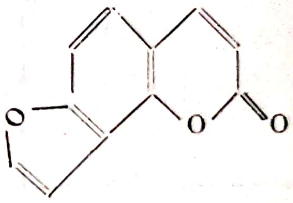
Cumarină



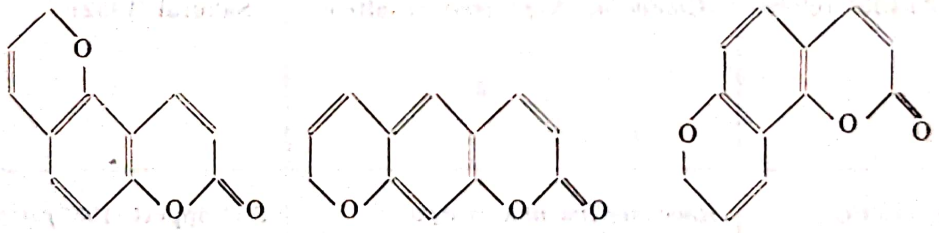
Izocumarină



6,7-Furanocumarină



7,8-Furanocumarină

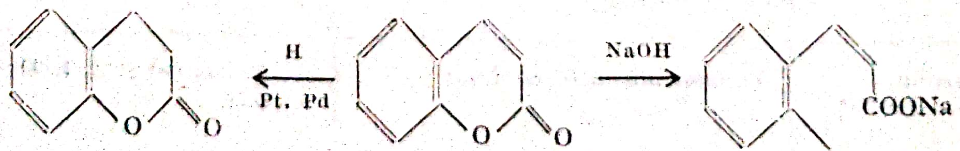


5,6 – 6,7 – 7,8-

Piranocumarină

Denumirea de cumarină a fost dată acestei substanţe de Guibourt (1835), care a izolat-o cam în acelaşi timp cu Vogel (1820) din seminţele de *Coumarouna odorata* (= *Dipterix odorata*), plantă originară din America de sud. Atît Guibourt cît şi Vogel au presupus că substanţa este identică cu acidul benzoic. Structura corectă a cumarinei a fost stabilită mai tîrziu de A. Strecker (1867) şi de R. Fittig şi P. Bieber (1870).

Cumarina trebuie considerată ca lactona acidului cumarinic, care se formează la încălzire cu hidroxizi alcalini în urma deschiderii nucleului lactonic.



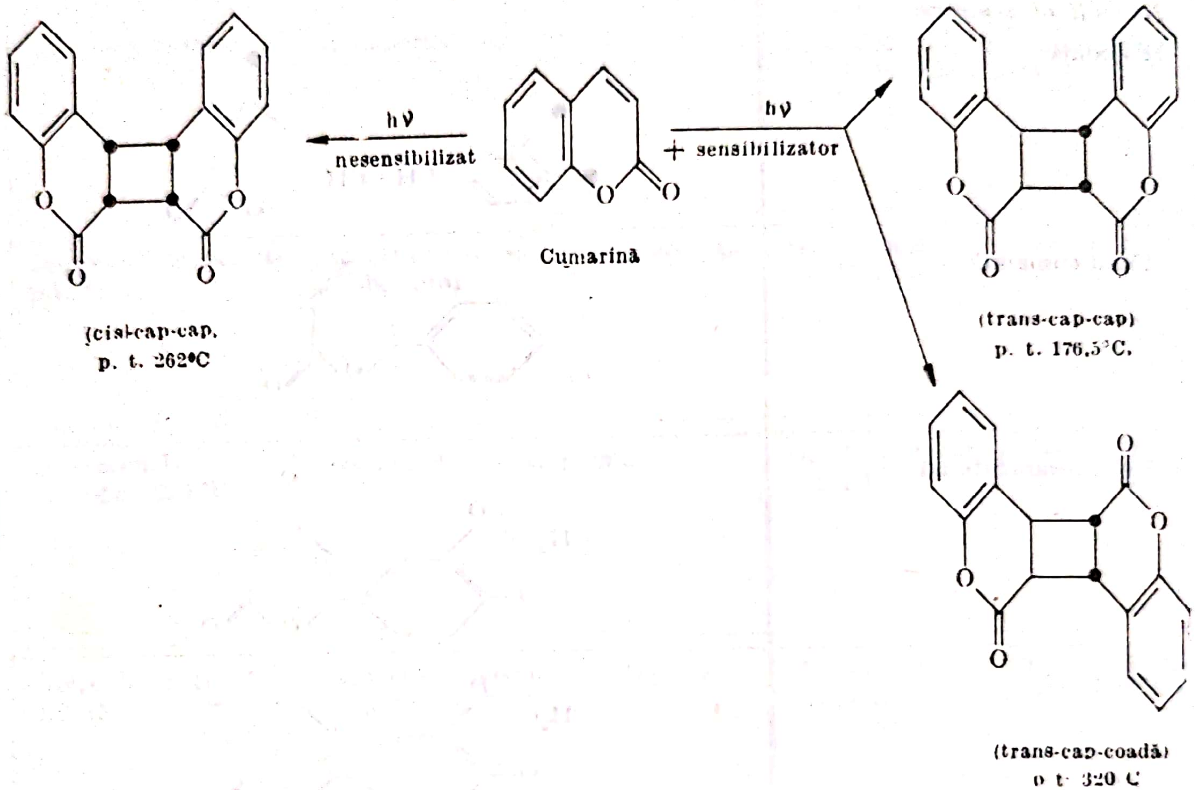
Dihidrocumarină

Cumarină

Acid cumarinic
(sarea de sodiu)

Prin hidrogenare catalitică cu Pt sau Pd cumarina trece în dihidrocumarină.

Cumarina formează sub acţiunea luminii dimeri şi anume prin fotodimerizare nesensibilizată dimerul I, iar prin fotodimerizare sensibilizată dimerii II şi III (G. O. Schenck şi colab., 1962)

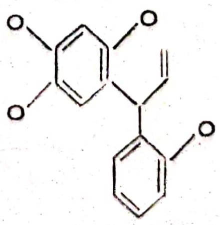


Cumarinele sînt substanţe frumos cristalizate. Majoritatea lor prezintă, îndeosebi în soluţii alcaline diluate, o puternică fluorescenţă violetă.

Cumarina, care se obţine sintetic prin mai multe metode, plecînd de la aldehida salicilică, de la o-cresol sau de la fenol,se utilizează datorită mirosului caracteristic de fîn proaspăt, în parfumerie.

Derivaţii α-pironei şi cumarinele întîlnite în plante sînt date în tabela 38.

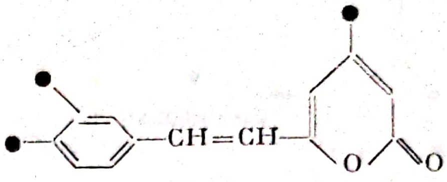
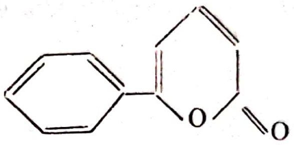
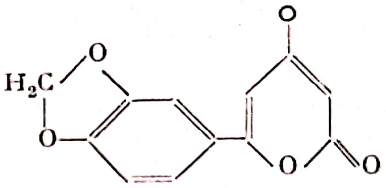
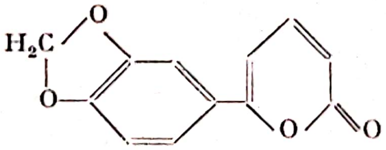
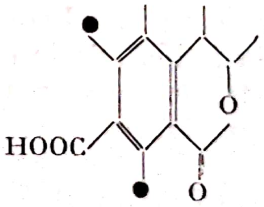
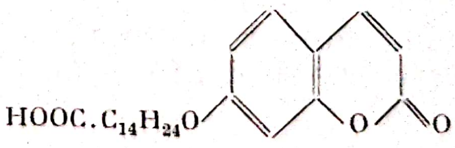
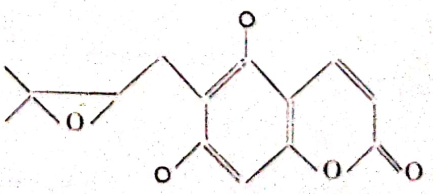
Dalbergina din lemnul de *Dalbergia latifolia* este însoţită de un dimetoxidifenol, numit latifolină (p.t. 122—123 °C). Pentru O-dimetil-latifolină a fost stabilită formula alăturată (S. Balakrishna şi colab., 1962). Nu se cunoaşte care din cele două grupări hidroxilice ale latifolinei nu sînt eterificate.



O-Dimetil-latifolină

Tabela

Derivați ai α-pironei, cumarine și izocumarine din uleiuri

Denumirea substanței	Formula chimică
Derivați ai α-pironei	
Hispidină	
6-Fenil-cumalină	
4-Metoxi-paracotoină	
Paracotoină	
Cumarine propriu-zise	
Acid 3,4-dihidro-6,8-dihidroxi-3, 4, 5-trimetilizocumarin-7-carboxilic	
Acid galbanic	 HOOC.C$_{14}$H$_{24}$O O O
Aculeatină	

38

eterice şi alte surse vegetale (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 259 °C (desc.)	*Polyporus hispidus*	R. L. Edwards şi colab. (1961); J. D. Bu'Lock şi H. G. Smith (1961)
ace (eter de petrol) p.t. 68 °C	scoarţa de *Nectandra coto* (scoarţa de coto)	G. Ciamician şi P. Silber (1894); J. Kalff (1927)
ace (etanol) p.t. 222–224 °C	lemnul de *Aniba firmula*	O. R. Gottlieb şi W. B. Moos (1959)
foiţe (etanol) p.t. 150–151 °C	scoarţa de *Nectandra coto* (scoarţa de coto)	J. Jobst (1876, 1879); G. Ciamician şi P. Silber (1893/94)
p.t. 137–138 °C $[\alpha]_D^{15}$ +104° (cloroform)	metabolit al unui mutant de *Aspergillus terreus*	C. H. Hassal şi D. W. Jones (1962)
p.t. 92–93 °C	răşina din rădăcinile *Ferula gumosa*	G. V. Pigulevski şi T. N. Naugolnaia (1956)
plăci (benzen) p.t. 113 °C $[\alpha]_D^{24}$ −16,8° (ester acetic)	scoarţa de *Toddalia aculeata*	Ph. Dutta (1943)

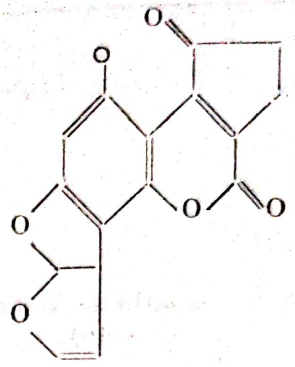
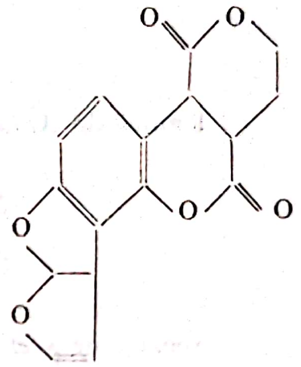
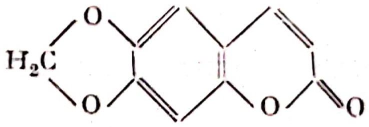
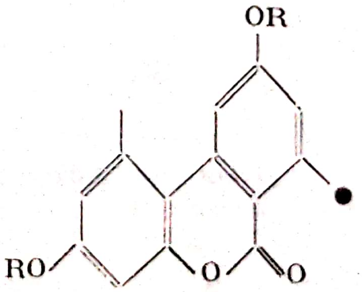
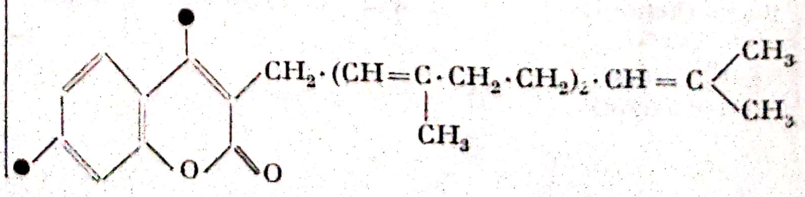
Denumirea substanţei	Formula chimică
Aflatoxină B_1	
Aflatoxină G_1	
Aiapină	
Alternariol (I) şi eterul metilic (II)	 I. R=H II. R=CH_3
Amoresinol	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 265 °C (desc.) $[\alpha]_D$ −565 ° (cloroform)	*Aspergillus flavus*	K. J. van der Merwe şi L. Fourie (1963)
p.t. 257–259 °C $[\alpha]_D$ −582° (cloroform)	*Aspergillus flavus*	K. J. van der Merwe şi L. Fourie (1963)
p.t. 231–232 °C	frunzele de *Eupatorium ayapana*	P. K. Bose şi colab. (1937)
ace (etanol) I p.t. 350 °C (desc.) II p.t. 267 °C (desc.)	miceliul de *Alternaria tenuis*	H. Raistrick şi colab. (1953)
p.t. 107–108 °C	răşina de *Dorema ammoniacum*	P. Casparis (1925, 1928); K. Kunz şi colab. (1934, 1936); H. Baudnitz şi colab. (1936)

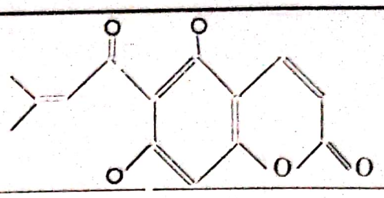
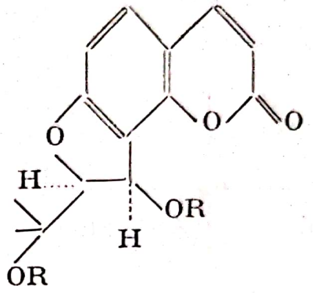
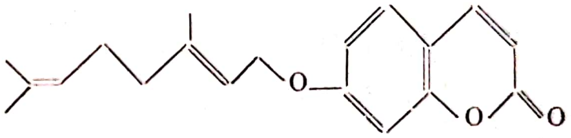
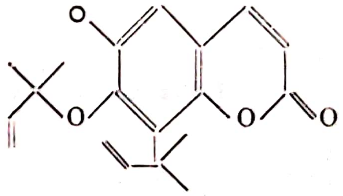
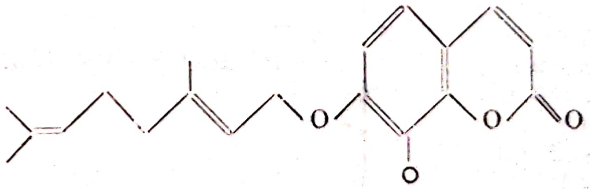
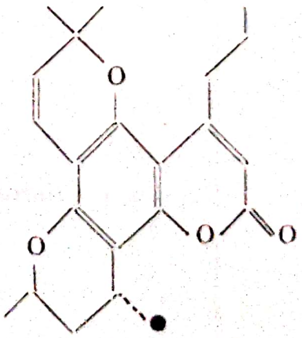
Denumirea substanței	Formula chimică
Angeliconă	
Archangelicină	 R = angeloil
Aurapten	
Braileianină	
Colinină	
Costatolidă	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 130 °C	rădăcinile de *Angelica shishiudo* și *ursina*	M. Fujita și T. Furuya (1956)
p.t. 100,5–102 °C	rădăcinile de *Angelica archangelica*	B. E. Nielsen și J. L. Lemmich (1964)
p.t. 68 °C	ulei eteric de Grape fruit	S. Komatsu și colab. (1932); T. Kariyone și T. Matsumo (1954)
p.t. 85 °C	scoarța de *Flindersia brayleyana*	F. A. L. Anet și colab. (1951)
p.t. 67–68 °C	scoarța de *Flindersia collina*	F. A. L.Anet și colab. (1951)
p.t. 181–182 °C	rășina de *Calophyllum costatum*	G. H. Stout și K. L. Stevens (1964)

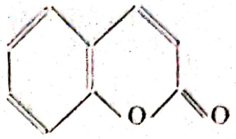
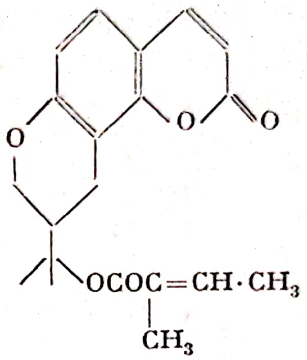
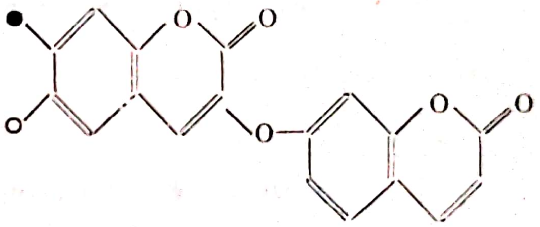
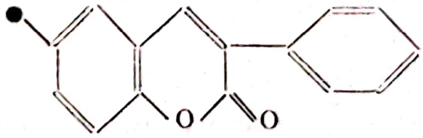
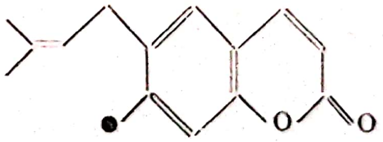
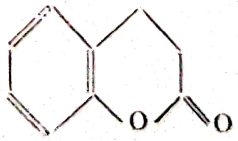
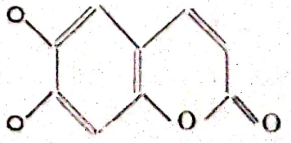
Denumirea substanței	Formula chimică
Cumarină	
Cumarina din Peucedanum	
Dafnoretină	
Dalbergină	
7-Dimetil-suberosină	
Dihidrocumarină (Melilotol, Melilotină)	
Eter dimetilic al esculetinei	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (etanol) p.t. 67–68 °C	numeroase uleiuri eterice	vezi în text; A. Navez (1923); H. E. Coomber şi colab. (1952)
p.t. 118,5–119 °C $[\alpha]_D^{26} + 227°$ (cloroform)	rădăcinile de *Peucedanum palustre*	B. E. Nielsen şi J. Lemmich (1964)
p.t. 244–247 °C	fructele de *Daphne mezereum* şi *Daphnopsis racemosa*	R. Tschesche şi colab. (1963)
ace (benzen) p.t. 210 °C	*lemnul de Dalbergia sissoo* şi *latifolia*	Y. P. Kathpalia şi S. Dutt (1955); V. K. Ahluwalia şi colab. (1956)
prisme (benzen) p.t. 133,5–134 °C	lemnul de *Chloroxylon swietenia*	F. E. King şi colab. (1954)
plăci p.t. 25° C	frunzele şi florile de *Melilotus officinalis*	T. L. Phipson (1875)
ace (apă) p.t. 144–146 °C	florile şi fructele de *Artemisia* sp., lemnul de *Fagara macrophylla*	D. B. Parihar şi S. Dutt (1947); T. Ohta (1951); F. E. King şi colab. (1954); G. Singh şi colab. (1954); E. Steinegger şi O. Hahn (1955)

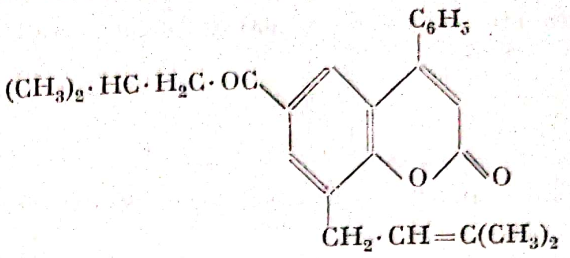
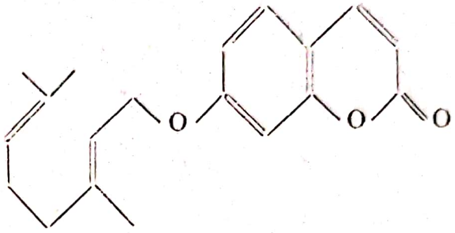
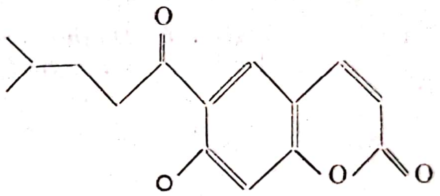
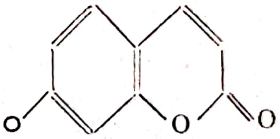
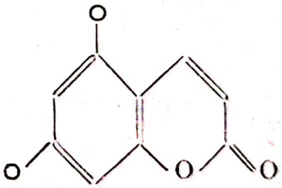
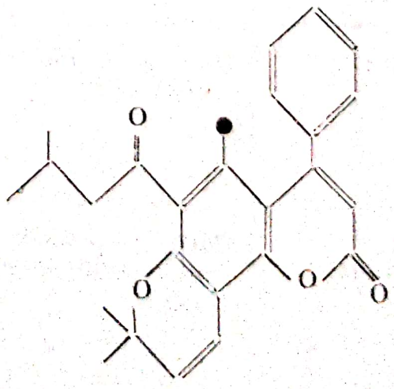
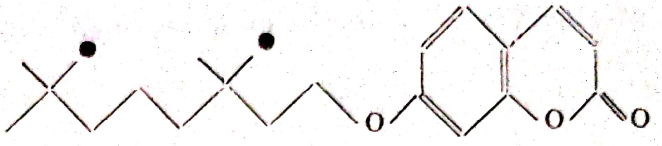
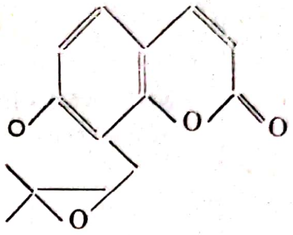
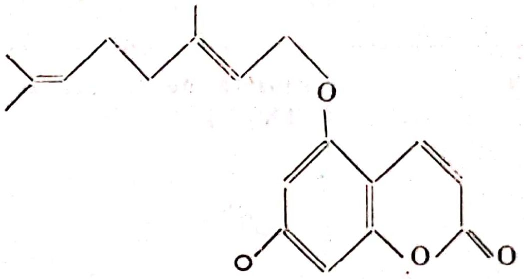
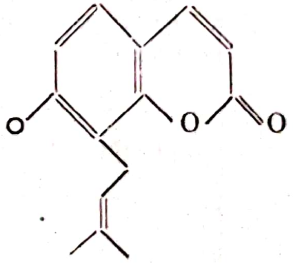
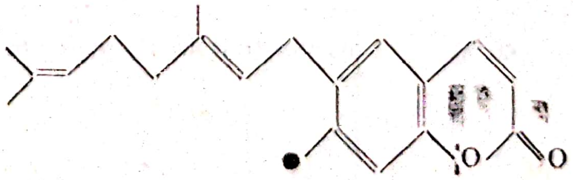
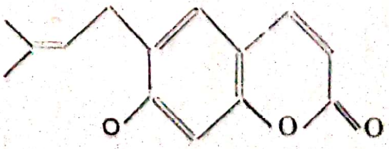
Denumirea substanței	Formula chimică
4-Fenil-5,7-dihidroxi-6-izovaleril-8-izopentenil-cumarină	 C_6H_5 $(CH_3)_2 \cdot HC \cdot H_2C \cdot OC$ O O $CH_2 \cdot CH{=}C(CH_3)_2$
Feronialactonă	
Geijerină	
Herniarină (Aiapanină)	
Limetină	
Mammea-cumarină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 95–108 °C	fructele de *Mammea americana*	R. A. Finnegan şi colab. (1961)
p.t. 68–69 °C	scoarţa rădăcinilor de *Feronia elephantum*	T. R. Govindachari şi colab. (1958)
p.t. 121 °C	scoarţa de *Geijera salicifolia* (0,6 %)	F. N. Lehey şi D. L. Wluka (1955); L. G. Shah şi colab. (1956)
foiţe (metanol)	ulei eteric de *Herniaria glabra* şi *hirsuta*, *Eupatorium ayapana*, *Ruta montana*, *Artemisia dracunculus*	Gobley (1874); L. Barth şi J. Herzig (1889); K. N. Bose şi colab. (1937)
ace (etanol) p.t. 146–147,5 °C	ulei eteric din fructele de *Citrus* sp.	W. A. Tilden şi colab. (1890, 1892, 1902); E. Schmidt şi colab. (1901, 1904); A. G. Caldwell şi E. R. H. Jones (1945); L. Fabrini (1956)
p.t. 144–146 °C	seminţele de *Mammea americana*	R. A. Finnegan şi W. A. Mueller (1964)

Denumirea substanței	Formula chimică
Marmină	
Meranzină	
7-Metoxi-5-geranoxi-cumarină	
Ostol	
Ostrutină	
Suberosină	

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 125 °C	scoarța de *Aegle marmelos*	A. Chatterjee și A. Choudhury (1955)
ace (cloroform + eter petrol) p.t. 98 °C $[\alpha]_D^{20}$ −33,4° (etanol)	ulei eteric din portocale și lămîi	H. Böhme și colab. (1938/39); F. D. Doge (1939, 1941)
plăci (eter de petrol) p.t. 86—87 °C	fructele de *Citrus aurantifolia* (2—2,5 %)	A. G. Caldwell și E. R. H. Jones (1945)
ace (etanol) prisme (eter) p.t. 83—84 °C	rădăcinile de *Imperatoria ostruthium*, *Angelica archangelica*, *Prangos pabularia* (0,1—0,2 %)	J. Herzog și D. Krohn (1909); E. Spath și colab. (1933/34); G. A. Kuznețova (1956)
ace (etanol) p.t. 117—119 °C	rizomii de *Imperatoria ostruthium* (0,3—1,4 %)	E. v. Gorup-Besanez (1874, 1876); E. Spath și colab. (1934, 1937)
prisme (metanol) p.t. 87—88 °C	scoarța și lemnul de *Xanthoxylum suberosum* și *flavum* (0,85 %)	J. Ewing și colab. (1951); F. E. King și colab. (1954)

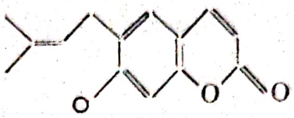
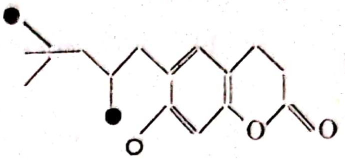
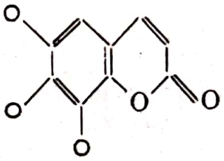
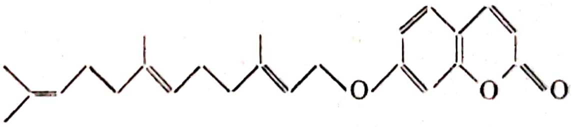
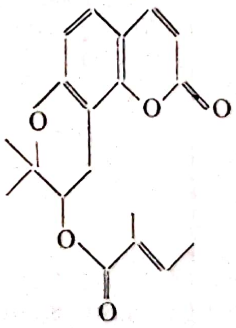
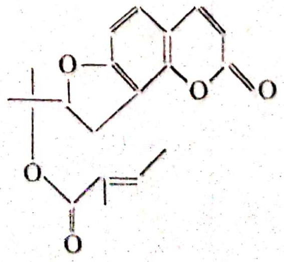
Denumirea substanței	Formula chimică
Todaculină	
Todalo-lactonă	
6, 7, 8-Trimetoxi-cumarină	
Umbeliprenină	
Xantogalină	
Zozimină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 95 °C	*Toddalia aculeata*	G. Combes şi colab. (1961)
prisme (apă) p.t. 131—132,5 °C $[\alpha]_D^{20}$ +55,9° (cloroform)	rădăcinile de *Toddalia aculeata* şi *angustifolia*	J. E. Lobstein şi P. Hesse (1932); B. B. Dey şi P P. Pillay (1933); E. Späth şi colab. (1938)
prisme (metanol) p.t. 104 °C	lemnul de *Fagara macrophylla* (0,18 %)	F. E. King şi colab. (1954)
p.t. 61—63 °C	seminţele de *Angelica archangelica* (0,04 %)	E. Späth şi F. Vierhapper (1938)
p.t. 100—102,5 °C $[\alpha]_D^{16}$ −41,4° (cloroform)	*Xanthogalum purpurescens*	G. K. Nikonov (1964)
p.t. 119—120 °C $[\alpha]_D^{16}$ +272° (cloroform)	*Zosimia absinthifolia*	G. K. Nikonov şi D. I. Barnauscaite (1964)

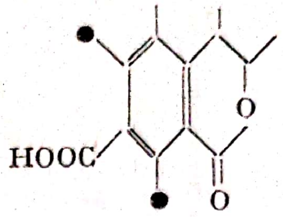
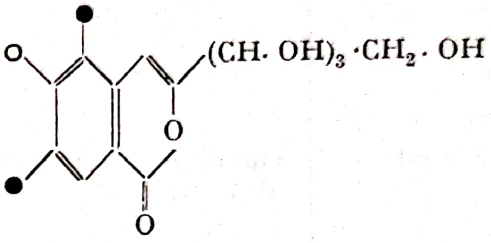
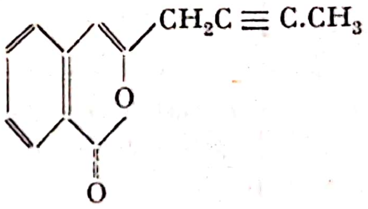
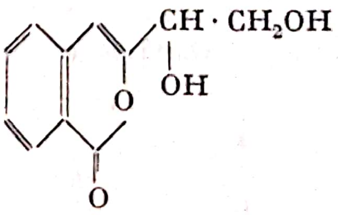
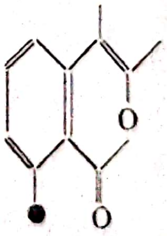
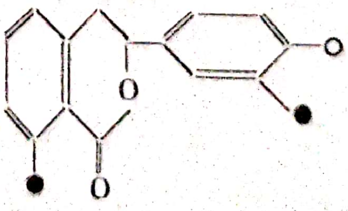
Denumirea substanței	Formula chimică
Izocumarine Acid 3, 4, 5-trimetil-6,8-dihidroxi-3,4-dihidroizocumarin-7-carboxilic	
Bergenină (Corilopsină)	 O (CH· OH)$_3$ ·CH$_2$ · OH O O
Capilarină	 CH$_2$C ≡ C.CH$_3$ O O
3-(α, β)-Dihidroxi-etil-izocumarină	 CH · CH$_2$OH OH O O
3,4-Dimetil-8-hidroxi-izocumarină	
Filodulcină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	mutant de *Aspergillus terreus*	C. H. Hassall și D. W. Jones (1962)
prisme (apă) p.t. 230–234 °C (desc.) $[\alpha]_D -47{,}37°$ (apă)	rădăcinile și scoarța de *Bergenia* (*Saxifraga*) sp., și alte *Saxifragaceae*	Garreaic (1850); W. Sadikov și R. Guthner (1927); A. E. Cicibabin și colab. (1929)
	Artemisia capillaris și *dracunulua*, *Chrysanthemum frutescens*	R. Harada și colab. (1961); F. Bohlmann și K. M. Kleine (1962)
	culturi saprofite de *Oospora astringens*	S. Yamatodani și colab. (1963)
	Oospora astringens	I. Yamamoto și colab. (1961)
prisme p.t. 105–110 °C $[\alpha]_D +68{,}3°$ (acetonă)	florile de *Hydrangea opuloides* var. *thunbergii*	J. Asahina și colab. (1916, 1931)

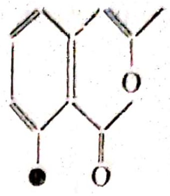
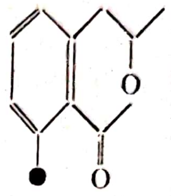
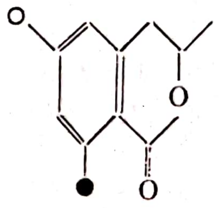
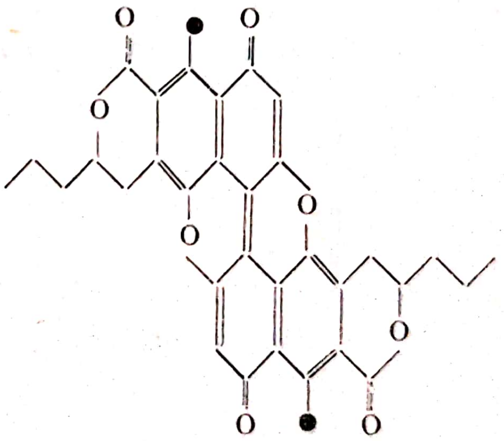
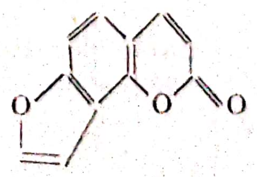
Denumirea substanței	Formula chimică
8-Hidroxi-3-metil-izocumarină	
Meleină (Ochracină)	
3-Metil-6-metoxi-8-hidroxi-3,4-dihidro-izocumarină	
Xilindeină (Dihidro-izocumarină)	
Furano-cumarine Agelicină (Izopsoralen)	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace p.t. 99–100 °C	mediile de cultură de *Marasmius ramealis*	G. Bendz (1959)
prisme p.t. 58 °C $[\alpha]^{12}_{D}$ −108,2° (cloroform)	mediile de cultură de *Arpergillus melleus* și *ochracens*	N. Nishikawa (1934); T. Yabuta și Y. Sumiki (1934) J. Blair și G. T. Newbold (1955)
p.t. 76 °C	morcovi amari	E. Sondheimer (1957, 1961)
	Chlorociboria aeruginosa (*Peziza aeruginosa*, *Chlorosplenium aeruginosum*)	Döbereiner (1813); F. Kögl și colab. (1925, 1930); G. M. Blackburn și colab. (1962)
ace (apă) p.t. 138–140 °C	rădăcinile de *Angelica archangelica* (0,08 %), semințele de *Psoralea corylifolia* (0,05 %), rădăcinile de *Heracleum dissectum*	E. Spăth și O. Pesta (1934); H. S. Jois și B. L. Manjunath (1936); V. Benešorvá (1962)

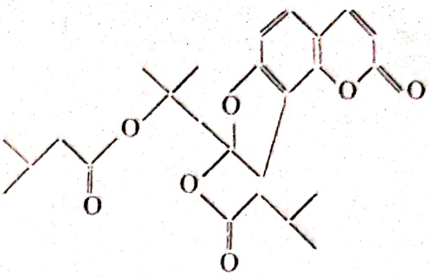
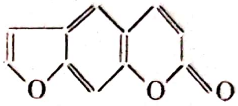
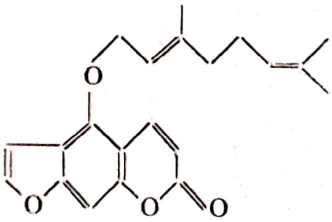
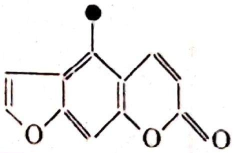
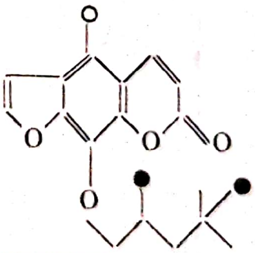
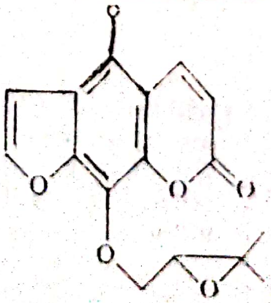
Denumirea substanței	Formula chimică
Atamantină	
Bergapten (Heraclină, Majudină)	
Bergaptină (Bergamotină)	
Bergaptol	
Byak-angelicină	
Byak-angelicol	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (eter de petrol) p.t. 58–60 °C $[\alpha]_D^{22}+96°$ (metanol)	rădăcinile și semințele de *Athamanta oreoselinum*	G. Schnederman și F. L. Winckler (1844); E. Späth și colab. (1940)
ace p.t. 188–191 °C	ulei eteric de *Citrus bergamia* și numeroase alte uleiuri eterice, frunzele de *Ficus carica*, rădăcinile de *Heraclum dissectum*	G. J. Mulder (1839); H. Thoms și colab. (1911 1912); E. Späth și colab. (1934, 1937, 1939); J. Iriarte și colab. (1956); T. O. Soine și colab. (1956); Sh. Fukushi și H. Tanaka (1959); V. Benešová (1962); A. K. Athnasios și colab. (1962)
p.t. 59–61 °C	ulei eteric de *Citrus bergamia* (0,45 %)	H. v. Soden și W. Rojahn (1901); E. Späth și P. Kainrath (1937)
ace (acetonă + eter) p.t. 276–282 °C	ulei eteric de *Citrus aurantifolia*	A. G. Caldwell și E. R. H. Jones (1943)
ace (apă) p.t. 117–118 °C $[\alpha]_D^{25}+24{,}62°$ (piridină)	rădăcinile și fructele de *Angelica glabra* (0,05–0,2 %), semințele de *Heracleum nepalense*	T. Noghuchi și M. Kawanami (1938); T. Noguti și M. Kawanami (1942); Ch. Bhar (1947)
foițe (etanol) p.t. 106 °C $[\alpha]_D^{25}+34{,}77°$ (piridină)	rădăcinile de *Angelica glabra*	T. Noghuchi și M. Kawanami (1938/39); T. Noguti și M. Kawanami (1940)

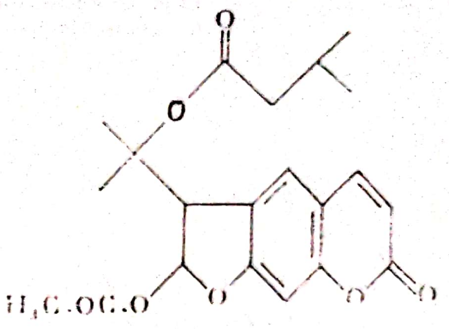
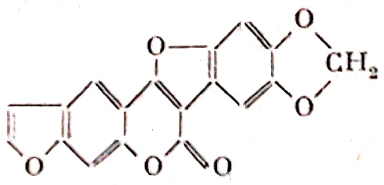
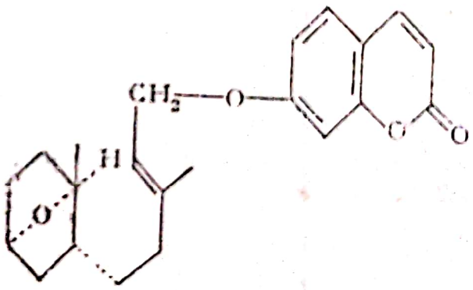
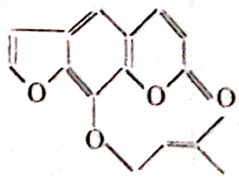
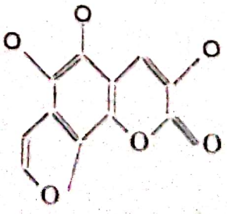
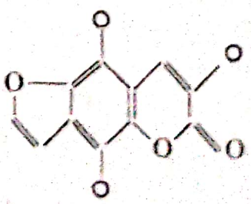
Denumirea substanţei	Formula chimică
Dihidro-samidină	
Erosnină	
Farnesiferol C	
Felopterină	
Halfordină	 sau 

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Ammi visnaga	C. J. Cavallito şi H. E. Rockwell (1950); E. Smith şi colab. (1952)
350 °C (desc.)	seminţele de *Pachyrrhizus erosus*	J. Eisenbeiss şi H. Schmid (1959)
p.t. 83,5—84,5 °C $[\alpha]_D$ −29,6°	răşina de *Ferula foetida*	L. Caglioti şi colab. (1959)
p.t. 102 °C	fructele de *Phellopterus litoralis* (0,3 %), *Angelica glabra* (0,015 %)	T. Noguti şi M. Kawanami (1940, 1942)
p.t. 136—137 °C	scoarţa de *Halfordia scleroxyla* şi *kendack*	M. P. Hegarty şi F. N. Lahey (1956)

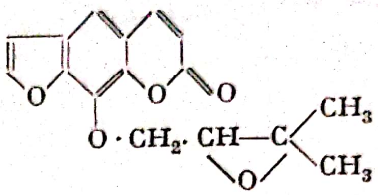
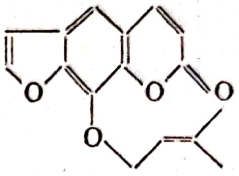
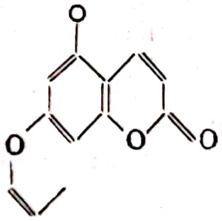
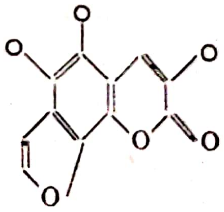
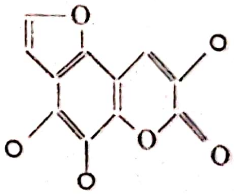
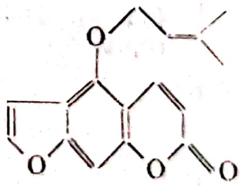
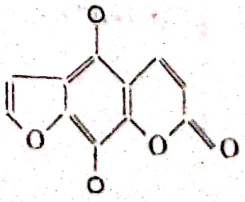
Denumirea substanței	Formula chimică
Heraclenină	
Imperatorină (Amidină, Marelosină)	
Izobergapten	
Izohalfordină	 sau 
Izoimperatorină	
Izopimpinelină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 111 °C $[\alpha]_D^{32}$ +22° (piridină)	*Heracleum candicans*	Y. N. Sharma şi colab. (1964)
p.t. 102—105 °C	ulei eteric de *Angelica* sp., *Imperatoria ostruthium, Ammi majus, Pastinaca sativa, Aegle marmelos, Archangelica decurrens*	B. B. L. Dikshit şi S. Dutt (1930); E. Späth şi colab. (1933—1938); T. Noguti şi M. Kawanami (1942); T. O. Soine şi colab. (1956); Ju. A. Draniţina (1960); N. P. Maksjustina şi D. G. Kolesnikov (1961)
p.t. 218—222 °C	rădăcinile de *Pimpinella saxifraga* şi *magna* (0,015 %), *Heracleum sphondylium* şi *lanatum* (0,1 %)	F. Wessely şi E. Nadler (1932); E. Späth şi colab. (1936/37); A. B. Svendsen (1952); M. Fujita şi T. Furuya (1955)
p.t. 151—152 °C	scoarţa de *Halfordia scleroxyla*	M. P. Hergarty şi F. N. Lahey (1956)
p.t. 109 °C	rădăcinile de *Imperatoria ostruthium, Archangelica decurrens*	E. Späth şi colab. (1933, 1939); Ju. A. Draniţina (1960)
ace (etanol) p.t. 148—151 °C (desc.)	ulei eteric de *Pimpinella saxifraga* şi *magna, Heracleum sphondilium* şi *lanatum, Citrus* sp. şi alte uleiuri eterice	G. Heut (1898); F. Wessely şi F. Kallar (1932); E. Späth şi colab. (1936, 1939/40); M. Fujita şi T. Furuya (1955); J. Iriarte şi colab. (1956)

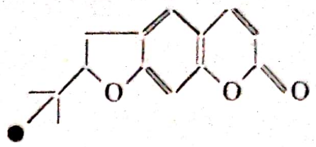
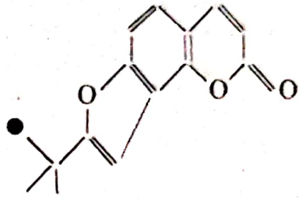
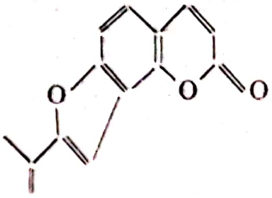
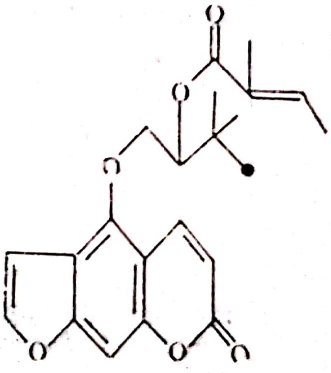
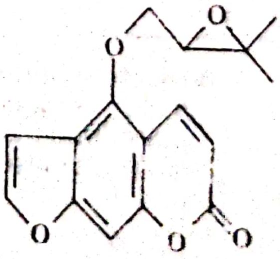
Denumirea substanței	Formula chimică
Marmesină	
Oroselol	
Oroselonă	
Ostrutol	
Oxi-peucedanină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 189–190 °C	scoarţa de *Aegle marmelos* fructele de *Ammi majus*	A. Chatterjee şi A. Bhattacharya (1959); E. A. Abu-Mustafa şi M. B. E. Fayez (1961)
p.t. 156–157°C	rădăcinile de *Athamanta oreoselinum*	O. Halpern şi colab. (1957)
p.t. 188–189°C	rădăcinile de *Athamanta oreoselinum*	O. Halpern şi colab. (1957)
p.t. 136–137°C $[\alpha]_D^{15}$ −18,3° (piridină)	rădăcinile de *Imperatoria ostruthium*	J. Herzog şi D. Krohn (1909); E. Späth şi A. v. Christiani (1933)
p.t. 141–143°C	rădăcinile de *Peucedanum officinale, Imperatoria ostruthium, Rhizona imperatoriae* şi *peucedani, Prangos pabularia*	Erdmann (1839); E. v. Gorup-Besanez (1875); J. Herzog şi D. Krohn (1909); E. Späth şi colab. (1933, 1939); G. V. Pigulevski şi G. A. Kusneţova (1949)

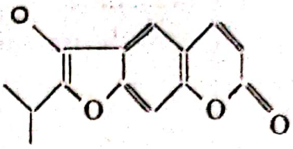
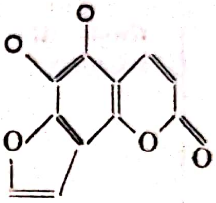
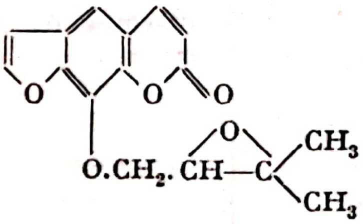
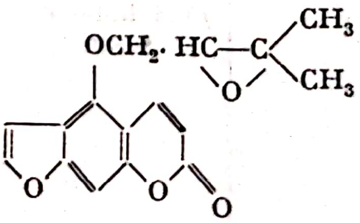
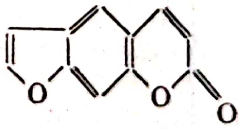
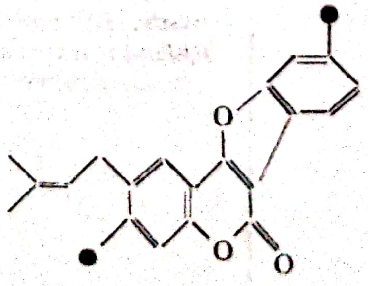
Denumirea substanței	Formula chimică
Peucedanină	
Pimpinelină	
Prangenină (Imperatorin-oxid)	
Prangolarină	
Psoralen (Ficusină)	
Psoralidină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
prisme (apă) p.t. 109°C	rădăcinile de *Peucedanum officinale* (2 %), *Prangos pabularia*	C. H. Schlatter (1833): J. Herzog şi D. Krohn (1909); E. Späth şi colab. (1931, 1933); G. V. Pigulevski şi G. A. Kusneţova (1949)
ace (etanol) p.t. 117–119°C	rădăcinile de *Pimpinella saxifraga* şi *magna*, *Heracleum sphondylium* şi *lanatum*	Buchheim (1872); J. Herzog şi V. Hâncu (1908); E. Späth şi A. F. J. Simon (1936); A. B. Svendsen (1952); M. Fujita şi T. Furuya (1955)
p.t. 114,5°C	rădăcinile de *Prangos pabularia*	G. V. Pigulevski şi G. A. Kusneţova (1953); A. Schönberger şi G. Aziz (1955); G. A. Kusneţova şi G. V. Pigulevski (1961)
p.t. 104–105°C	rădăcinile de *Prangos pabularia*	C. R. Ghoshal şi colab. (1963)
ace (apă) p.t. 161–163°C	ulei eteric de *Psoralea corylifolia*, *Phebalium argenteum*, *Colia*, *Phebalium argenteum*, *Coronilla glauca*, lemnul de *Xanthoxylum flavum* (0,2–2,4 %), *Ficus carica*	H. S. Jois şi colab. (1933, 1936); E. Späth şi colab. (1937–1939); A. Stoll şi colab. (1950); F. E. King şi colab. (1954); Sh. Fukushi şi H. Tanaka (1959); A. K. Athnasios şi colab. (1962)
p.t. 315°C (desc.)	fructele de *Psoralea corylifolia* (0,05 %)	K. K. Chakravarti şi colab. (1948); P. C. Dattagupta şi colab. (1960); H. N. Khastgir şi colab. (1961)

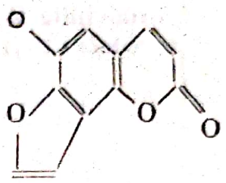
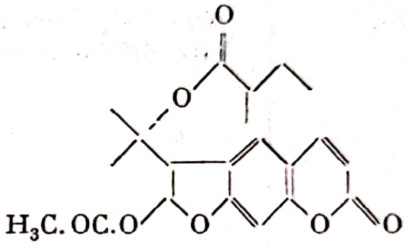
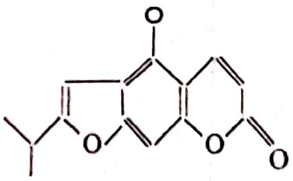
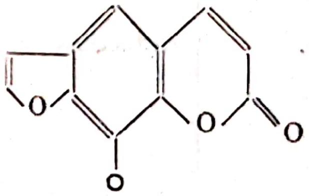
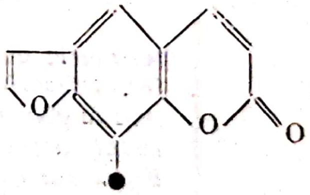
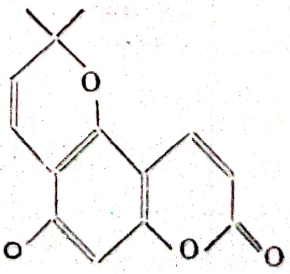
Denumirea substanței	Formula chimică
Sfondină	
Visnadină	
Xantoxiletină	
Xantotoxină (Amoidină)	
Xantotoxol	
Pirano-cumarine **Alo-xantoxiletină**	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (ester acetic) p.t. 192–193°C	rădăcinile de *Heracleum sphondylium*, *dissectum* și *lanatum*, *Pimpinella saxifraga*	E. S. Späth și colab. (1936, 1941); F. Wessely și L. Neugebauer (1953); M. Fujita și T. Furuya (1955); V. Benešová (1962)
p.t. 85–88°C $[\alpha]_D^{24}$ +8,1 (etanol)	*Ammi visnaga*	C. J. Cavallito și H. E. Rockwell (1950); E. Smith și colab. (1952); F. G. Baddar și colab. (1962)
prisme (etanol) p.t. 132–133°C	scoarța de *Xanthoxylum* sp., *Melicope ternata*, *Chloroxylon swietenia*, *Halfordia scleroxyla*	E. Staples (1829); J. C. Bell și colab. (1936); L. H. Briggs și R. H. Locker (1951); F. E. King și colab. (1954); M. P. Hegarty și F. N. Lahey (1956)
ace sau prisme (etanol) p.t. 145–146°C	ulei eteric de *Fagara xanthoxyloides*, *Ruta* sp., *Ammi* sp., *Angelica archangelica*, *Luvunga scandens*	H. Priess (1911); E. Späth și colab. (1936, 1938); A. St. Pfau (1939); P. K. Bose și A. Mookerjee (1945); A. Schönberg și A. Sina (1948); G. Rodighiero și colab. (1955)
p.t. 249–251°C	semințele de *Angelica archangelica* (0,02 %)	E. Späth și F. Vierhapper (1937)
prisme (eter de petrol) p.t. 115,5°C	scoarța de *Xanthoxylum americanum*	A. Robertson și T. S. Subramanian (1937)

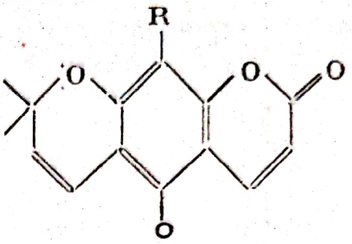
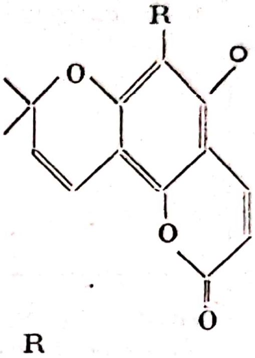
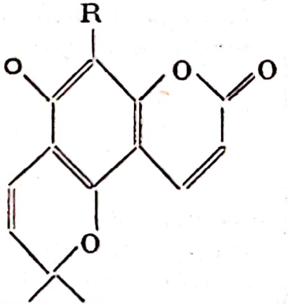
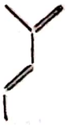
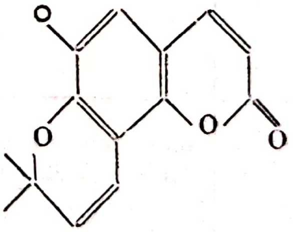
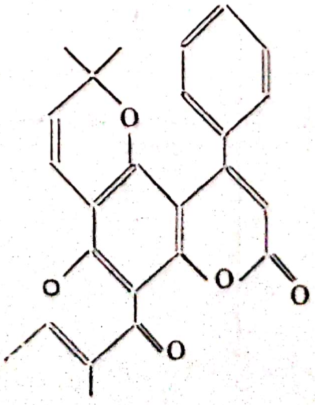
Denumirea substanţei	Formula chimică
Avicenină	 sau  sau  R = 
Brailină	
Calofilolidă	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 141–142°C $[\alpha]_D$ 0°	*Zanthoxylum avicennae*	H. R. Arthur şi colab. (1960, 1963)
p.t. 150°C	scoarţa de *Flindersia brayleyana*	F. A. L. Anet şi colab. (1951)
p.t. 158°C	nuca de *Calophyllium inophillum*	J. Polonski (1957)

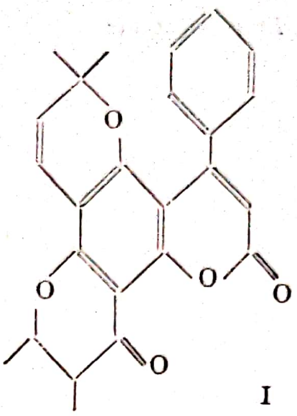
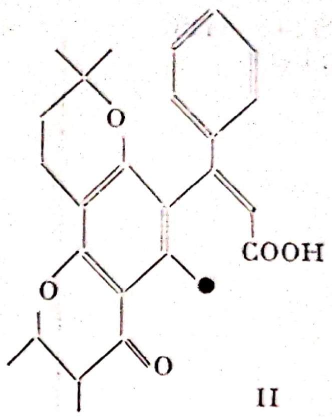
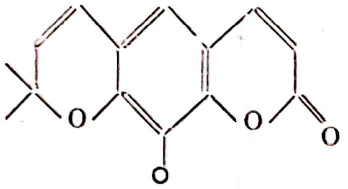
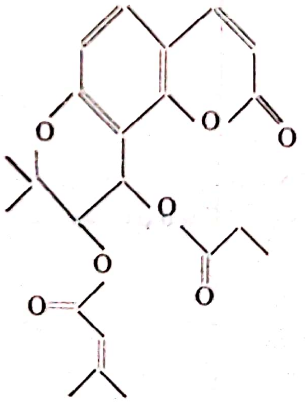
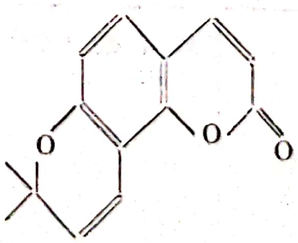
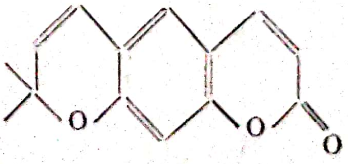
Denumirea substanței	Formula chimică
Inofilolidă (I) și acid calofilic (II)	 I  II
Luvangetină	
Samidină	
Seselină	
Xantiletină	

Tabela 38 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
II p.t. 218°C	nuca de *Calophyllium inophillum*	J. Polonski (1957)
plăci (benzen) p.t. 108—109°C	fructele de *Luvunga scandens* (0,1—0,5%)	E. Späth și colab. (1939—1941)
p.t. 138—139°C $[\alpha]_D + 49°$ (cloroform)	fructele de *Ammi visnaga*	E. Smith și colabo. (1954, 1956)
ace sau prisme (apă sau metanol) p.t. 119—120°C	frunzele, fructele și semințele de *Skimmia* sp., *Seseli indicum*	Y. Asahina și colab. (1930); P. K. Bose și N. C. Guha (1937); E. Späth și colab. (1938/39)
prisme (eter de petrol) p.t. 128—131°C	scoarța de *Xanthoxylum americanum*, *Citrus acida*, fructele de *Luvunga scandens* (0,05%) lemnul de *Chloroxylon swietenia*	J. C. Bell și colab. (1936/37); E Späth și colab. (1939); A. Mookerjee (1946); F. E. King și colab. (1954)

De multe ori se găsesc în organele unei plante mai multe cumarine, ca de exemplu în rădăcinile de *Heracleum sphondilium*, fructele de *Angelica archangelica* etc. Separarea lor se poate face cromatografic (L. Fabbrini, 1955; D. P. și H. C. Chakraborty, 1956).

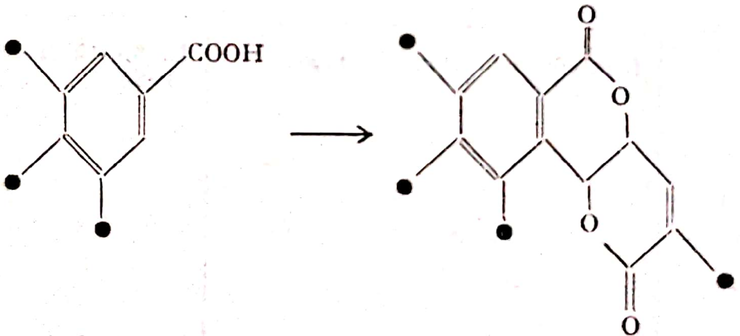
Unele cumarine cum sînt umbeliferona, esculetina, scopoletina etc., care se găsesc în plante sub formă de glicozizi sînt tratate în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 849).

Scheletul cumarinic apare la unele substanțe legat de un schelet sesquiterpenoidic, diterpenoidic și triterpenoidic. Aceste substanțe sînt prezentate în cadrul terpenoidelor.

Anumite cumarine sînt substanțe cu acțiune biologică, de exemplu atamantina (furanocumarină) manifestă o puternică acțiune coronardilatatorie și o slabă acțiune spasmolitică (O. Halpern și colab., 1957). Din categoria ultimă fac parte cnidina, cnidicidina și cnidilina, cu structură încă incomplet cunoscută, izolate din *Cnidium clubium* (V. T. Cernobai și D. G. Kolesnikov, 1960).

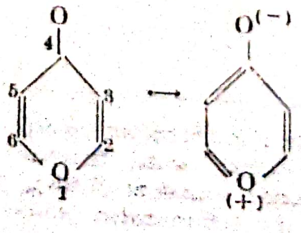
Mai rar decît cumarine se întîlnesc în plante izocumarine. Majoritatea lor au fost găsite în culturi de microorganisme.

Prin oxidarea acidului galic în soluție alcalină se obține un colorant galben cu structură izocumarinică, numit galoflavină (R. D. Haworth și colab. 1952, 1955/56):

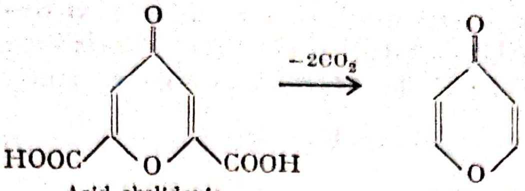


Acid galic Galoflavină

Derivați ai γ-pironei. În organele unor plante au fost găsiți derivați ai γ-pironei. Aceasta este o substanță cristalină (p.t. 32 °C, p.f. 215 °C) care se obține prin decarboxilarea termică a acidului chelidonic, găsit în numeroase plante.



γ-Pironă



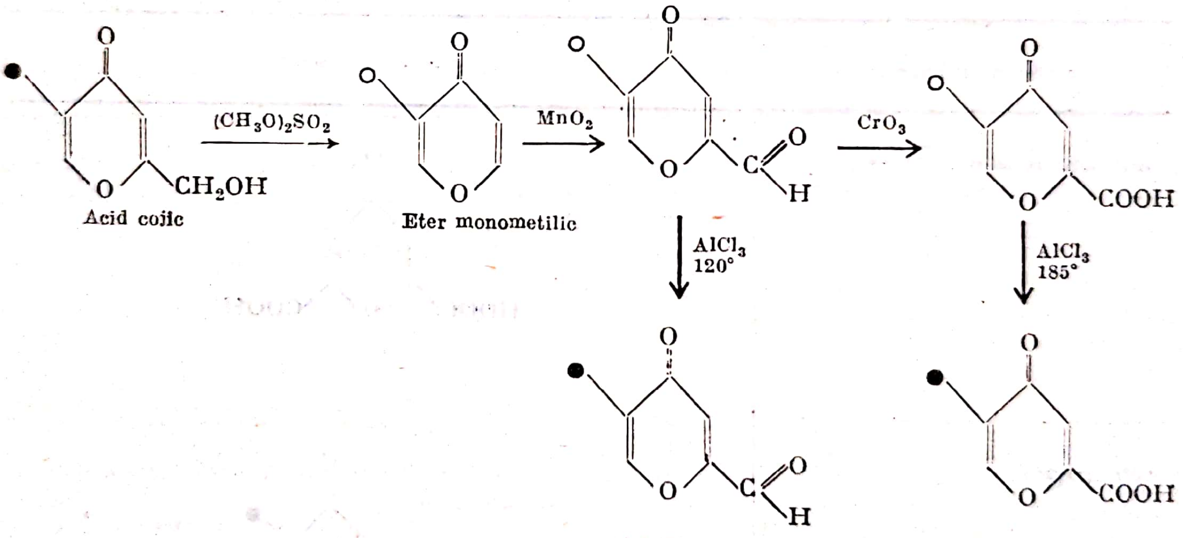
Acid chelidonic γ-Pironă

Proprietățile chimice ale γ-pironei și derivaților ei, studiate de chimia organică, corespund unei stări mezomere reprezentată prin formulele limită arătate mai sus (F. Arndt și colab., 1923—1925).

Toate γ-pironele întîlnite în plante sînt substanțe cristaline. Ele sînt prezentate în tabela 39. Dintre acestea numai acidul chelidonic este foarte răspîndit în regnul vegetal, fiind de exemplu identificat în 688 din 1143 plante cercetate (E. Ramstad, 1953).

Acidul cojic apare în mediile de cultură de *Aspergillus oryzae*, *flavus*, *nidulans*, *tamarii* și *lutescens*, din transformarea unor monoglucide, ca glucoză, xiloză, dihidroxiacetonă, cît și din glicerol. Și alte bacterii transformă monoglucide în acid cojic.

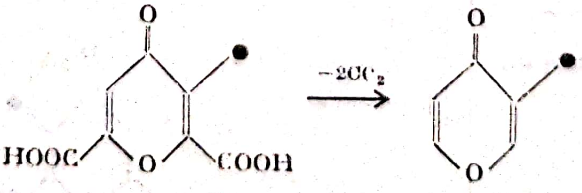
Prin oxidarea monometileterului acidului cojic cu MnO_2 și CrO_3, urmată de demetilare, au fost obținute aldehida cumenică și acidul cumenic (H. D. Becker, 1961/62)



Acid cojic Eter monometilic

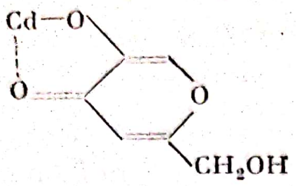
Aldehidă cumenică Acid cumenic

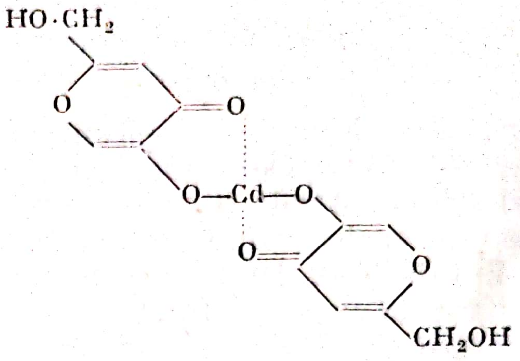
Acidul meconic, care se găsește în opiu (= meconium) sub formă de sare cu alcaloizii macului, se transformă prin decarboxilare în acid piromeconic (3-hidroxi-γ-pironă), care a fost găsit în *Erigeron annuus*



Acid meconic Acid piromeconic

Acidul cojic formează chelaţi cu cadmiu şi anume un monocojato-cadmiu (I) şi un dicojato-cadmiu (II) (C. Musante, 1949; B. E. Bryant şi W. C. Fernelius, 1954; R. L. Recsok şi colab., 1961)



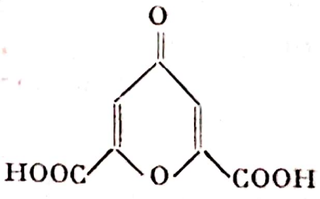
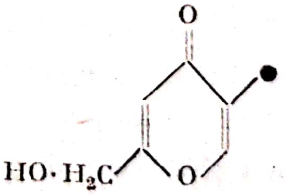
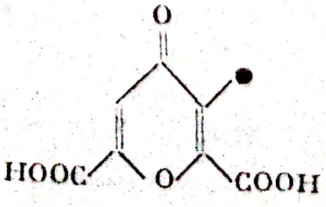


Acizii meconic şi cojic formează chelaţi şi cu Fe $^{3+}$ (L. Sommer şi A. Losmanova, 1961).

Prin sinteză au fost obţinuţi derivaţi ai acidului cojic cu aminoacizi (G. O. Brien şi colab., 1962).

Tabela

γ-Pirone din uleiuri eterice şi alte

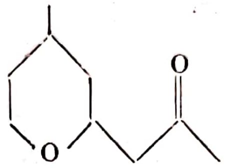
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid chelidonic (jervaic)	
Acid cojic	
Acid meconic (Acid din opiu)	

Maltolul, care se găsește în *Pinaceae* și în alte plante, se formează și în procesul de prăjire a malțului (J. Brand, 1894) și la distilarea uscată a amidonului și celulozei (E. Erdmann și C. Schaefer, 1910).

3-Hidroxi-pironele pot fi identificate datorită colorației roșii pe care o dau cu clorura ferică.

Eleuterinolul (tabela 39) este prima și singura naftopironă găsită în natură. Structura eleuterinolului a fost confirmată prin sinteză (H. Frei și H. Schmid, 1959).

Rar se întîlnesc în uleiuri eterice derivați ai piranului. Astfel în uleiul de geraniu a fost găsit 2-acetonil-4-metil-tetrahidropiranul (ulei, $[\alpha]_D$ $-1{,}50°$) (J. R. Naves și colab. 1963).



2-Acetonil-4-metil-tetrahidropiran

39

surse vegetale (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (apă) p.t. 262°C (desc.)	frunzele de *Chelidonium majus*, rădăcinile de *Veratrum album* și diferite organe ale multor altor plante	Probst (1839); Weppen (1873); E. Ramstad (1942, 1953)
ace sau prisme (acetonă) p.t. 152–154°C	mediile de cultură de *Aspergillus* și alte microorganisme	T. Yabuta (1913, 1924); F. Traetta-Mosca și colab. (1917, 1922); H. D. Becker (1961)
romburi sau prisme (apă) desc. fără p.t.	opiu (sucul lăptos din capsulele de *Papaver somniferum, rhoeas* și *dubium*)	Sertürner (1805/06, 1817); M. Robiquet (1833); J. Liebig (1833); V. Pavesi (1906); W. Borsche (1916)

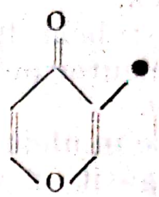
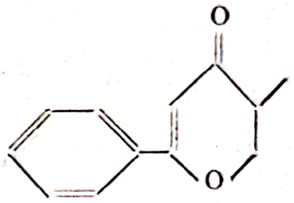
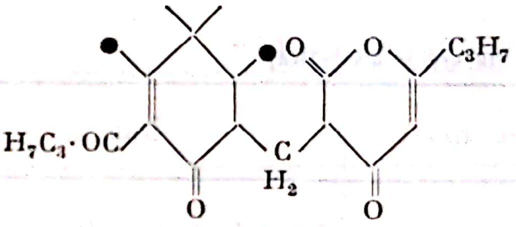
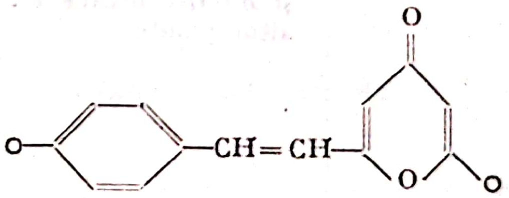
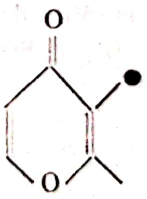
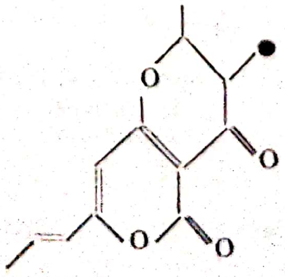
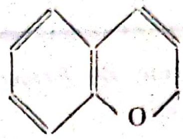
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid piromeconic	
2,3-Dihidro-3-metil-6-fenil-γ-pironă	
Floropironă	 O O C_3H_7 $H_7C_3\cdot OC$ C H_2 O O
Iangonină	
Maltol (Acid larixinic)	
Radicinină	

Tabela 39 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
plăci (cloroform) p.t. 117–118°C	florile și frunzele de *Erigeron annuus* (0,14 %)	K. Imai și T. Mayama (1953)
p.t. 69°C	ulei eteric de *Myrtus bullata*	C. W. Brandt și colab. (1954)
p.t. 111–112 °C	rizomii ferigii *Dryopteris austriaca*	A. Pentilla și J. Sundman, 1961
prisme (ester acetic) p.t. 153–154°C	rădăcinile de *Piper methysticum* (rădăcinile „kawa") (0,18 %)	E. Noelting și Kopp (1874); E. Winzhermer (1908); W. Borsche și colab. (1914, 1929)
ace (etanol) prisme (cloroform) p.t. 159–162°C	acele și ramurile de *Pinus larix* și alte *Pinaceae*, *Corydalis ochotensis*	J. Stenhouse (1862), W. Feuerstein (1901); A. Peratoner și A. A. Tamburello (1903, 1905); R. H. F. Manske (1940)
p.t. 238–240°C	*Stemphylium radicinum*	J. F. Grove (1964)

CROMENE. În unele uleiuri eterice au fost găsiți cîțiva derivați ai benzo-α-piranului, care poartă și denumirea de α-cromenă.

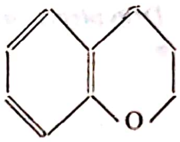


α-Cromenă
(Benzo-α-piran)

α-Cromena este o substanță nestabilă dar derivații ei întîlniți în natură sînt substanțe stabile, cristaline.

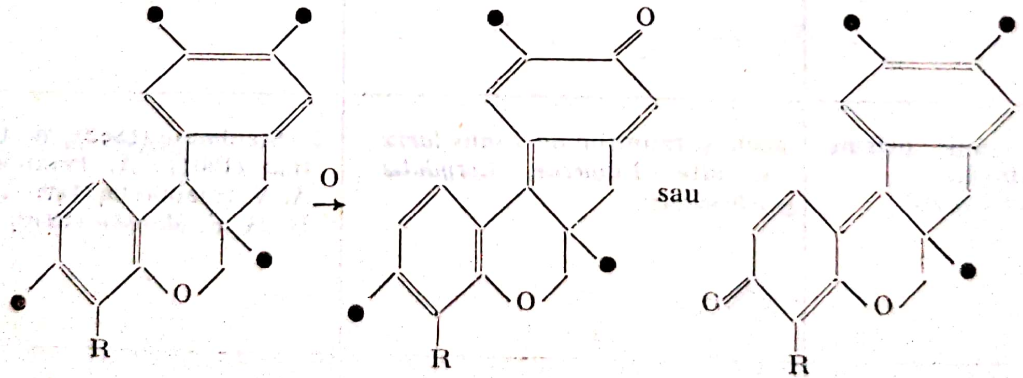
Cu toate că unele α-cromene conțin în moleculă grupări hidroxilice, ele se găsesc în plante libere și nu sub formă de glicozizi, spre deosebire de flavonoide cu care sînt înrudite structural (v.p. 863).

Mai rar se întîlnesc în stare liberă derivați ai dihidro-benzopiranului, numit croman.



Croman
(Dihidro-benzopiran)

Cîțiva cromani, cum sînt **brasilina** și **hematoxilina**, se transformă prin oxidare la aer în coloranți cu structură chinoidă, numiți brasileină și hemateină (W. H. Perkin și colab., 1908)



Brasilină (R = H)
Hematoxilină (R = OH)

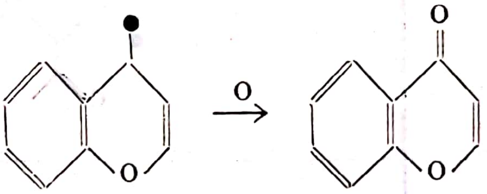
Brasileină (R = H)
Hemateină (R = OH)

Brasilina se găsește în lemnul de *Caesalpinia* sp., numit lemnul roșu, iar hematoxilina în lemnul de *Haematoxylon* sp., numit lemnul albastru, utilizate ambele mai de mult în vopsitorie. Lemnul acestor arbori se colorează în contact cu oxigenul din aer în urma oxidării brasilinei respectiv a hematoxilinei. Cele două α-cromene au fost izolate pentru prima dată din lemnul roşu şi albastru de către E. Chevreul (1808, 1812).

Dintre α-cromenele care trec prin oxidare în coloranţi cu structură chinoidă, face parte şi **rotlerina** din fructele de *Rotlera tinctoria* = *Mallotus philippinensis*. Rotlerina a fost izolată pentru prima dată de către Anderson (1855) din drogul „Kamala", care se mai utilizează cîteodată şi azi încă în Indiile răsăritene la vopsitul mătasei şi — datorită proprietăţilor sale vermifuge — la combaterea teniei.

Diferitele α-cromene găsite în plante sînt date în tabela 40.

CROMONE. În unele plante se întîlnesc derivaţi ai benzo-γ-pironei numită cromonă (M. Bloch şi St. v. Kostanecki, 1900), care se obţin prin oxidarea γ-cromenolului

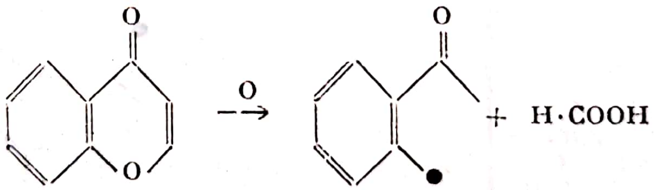


γ-Cromenol

Cromonă
(benzo-γ-pironă)

Cromona este o substanţă cristalină (p.t. 59 °C), cu proprietăţi asemănătoare γ-pironei.

Sub acţiunea alcoolatului de sodiu, la cald, nucleul γ-pironic al cromonei se deschide cu formare de o-hidroxi-acetofenonă şi acid formic



Cromonă

o-Hidroxi-acetofenonă

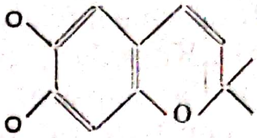
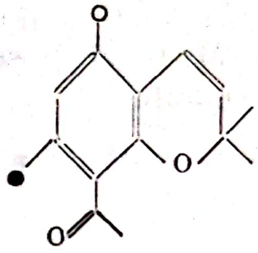
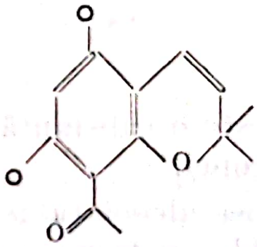
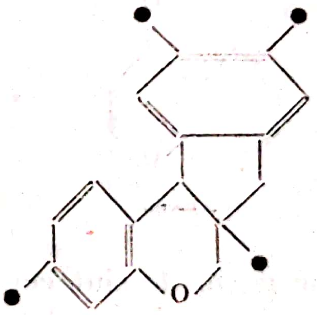
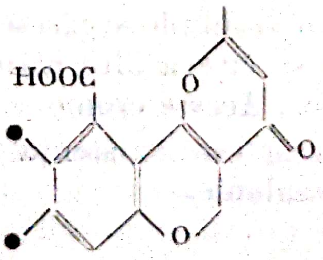
Cromonele naturale sînt cel puţin bisubstituite. Unele substanţe cu structură cromonică mai complicată, numite rotenoide, manifestă proprietăţi insecticide şi sînt tratate în capitolul asupra insecticidelor vegetale.

Cromone mai simple se găsesc în primul rînd în *Eugenia caryophyllata*, *Ammi visnaga* şi cîteva alte plante, constituind probabil componenţi ai uleiurilor eterice. Aceste cromone sînt prezentate în tabela 41.

De remarcat este existenţa în *Claviceps purpurea* a unei dicromone numită **acid secalonic**.

Tabela

Principalele α-cromene şi cromani

Denumirea substanţei	Formula chimică
Ageratocromenă	
Alo-evodinol	
7—O-Metil-alo-evodinol	
Brasilină	
Citromicetină (Acid frecventinic)	

40

din plante (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 47,5 °C	ulei eteric de *Ageratum mexicanum* și *conyzoides*	A. R. Alertsen (1955)
p.t. 71 – 72 °C	ulei eteric de *Medicosma cunninghamii* (frunze)	M. D. Sutherland (1950)
plăci (alcool) p.t. 108 °C	ulei eteric de *Evodia elleryana* (frunze), *Melicope simplex*, (scoarță) *Acradenia franklinii* (frunze și scoarță)	T. G. Jones și S. E. Wright (1947); L. H. Briggs și R. H. Locker (1950); M. E. Baldwin și colab. (1961)
ace (apă)	lemnul de *Caesalpinia* sp.	E. Chevreul (1808); A. Werner și P. Pfeiffer (1904); W. H. Perkin și R. Robinson (1908)
ace (etanol) p.t. 283 – 285 °C	mediile de cultură de *Citromyces* sp., *Penicillium* sp., *Corynebacterium diphteriae*	A. C. Hetherington și H. Raistrick (1932); G. Smith (1950); J. F. Grove și P. W. Brian (1951)

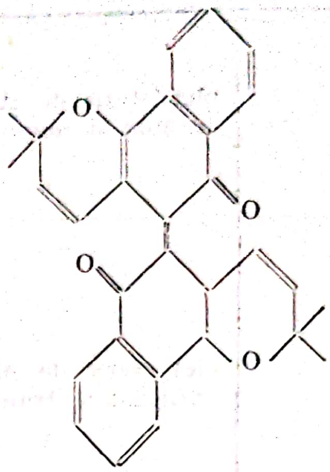
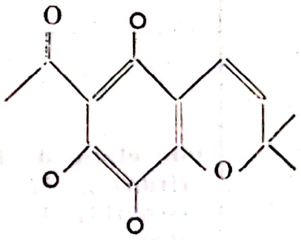
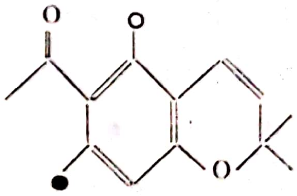
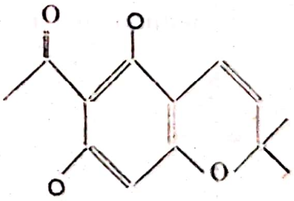
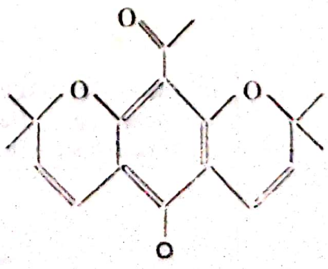
Denumirea substanţei	Formula chimică
Dehidrotectol	
Evodionă	
Evodionol	
7– O-Metil-evodionol	
Franklinonă	

Tabela 40 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 195–196 °C	*Tectona grandis*	W. Sandermann şi colab. (1959, 1963)
p.t. 57 °C	ulei eteric de *Evodia elleryana* (frunze)	T. G. H. Jones şi S. E. Wright (1947); S. E. Wright (1948)
prisme (etanol) p.t. 86–86,5°C	ulei eteric de *Evodia litoralis* (frunze, 0,01 %), *Melicope simplex* (scoarţă, 0,07 %)	F. N. Lahey şi T. G. H. Jones (1940); F. N. Lahey (1942/43); L. H. Briggs şi R. H. Locker (1950)
prisme (etanol) p.t. 78–79 °C	ulei eteric de *Medicosma cunninghamii*, frunzele şi scoarţa de *Acradenia franklinii*	M. D. Sutherland (1950); M. E. Baldwin şi colab. (1961)
p.t. 128–129 °C	frunzele şi scoarţa de *Acradenia franklinii*	M. E. Baldwin şi colab. (1961)

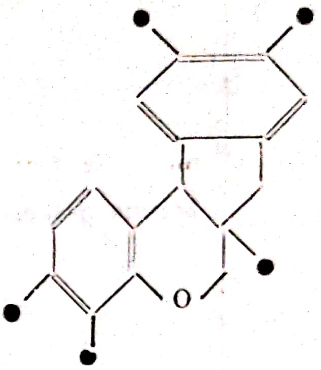
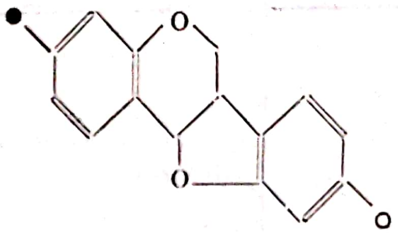
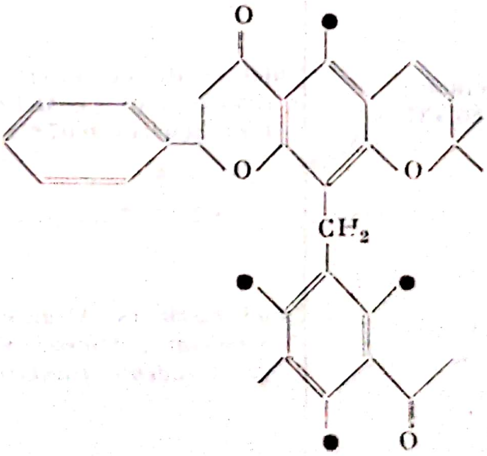
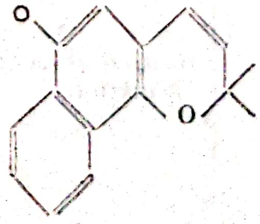
Denumirea substanţei	Formula chimică
Hematoxilină	
7-Hidroxi-4′-metoxipterocarpan	
Izorotlerină	
Lapachenol (Lapachononă)	

Tabela 40 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
crist. + $3H_2O$ p.t. 100–120 °C	lemnul de *Haematoxylon campechianum*	E. Chevreul (1810); W. H. Perkin şi R. Robertson (1908)
p.t. 127–129 °C $[\alpha]_D$-226° (cloroform)	lemnul de *Swartzia madagascariensis*	S. H. Harper şi colab. (1965)
ace sau plăci p.t. 182 °C	fructele de *Rottlera tinctoria*	A. G. Perkin (1893); H. Brockmann şi K. Maier (1938/1939); A. Mc Gookin şi colab. (1939)
foiţe (etanol) p.t. 62°C	lemnul de *Tecoma leucoxylon*, *Paratecoma peroba* şi *abla*	F. Crosa şi C. Manuelli (1896); W. Sandermann şi A. W. Barghoorn (1955); R. Livingstone şi M. C. Whiting (1955/56)

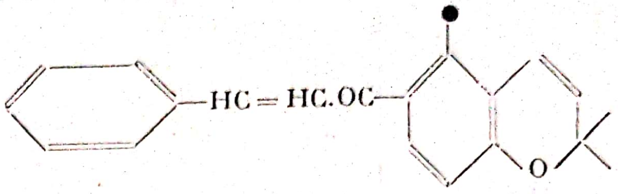
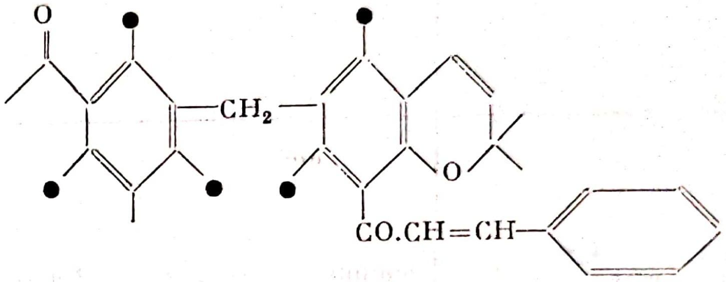
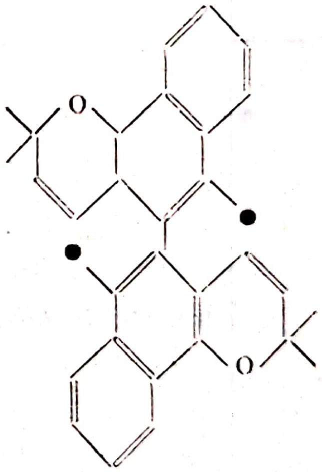
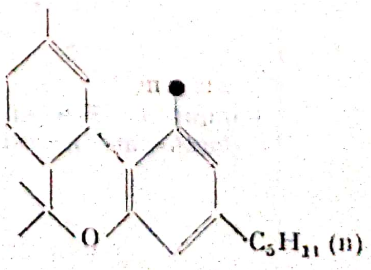
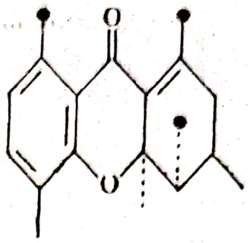
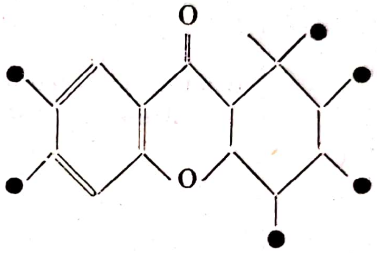
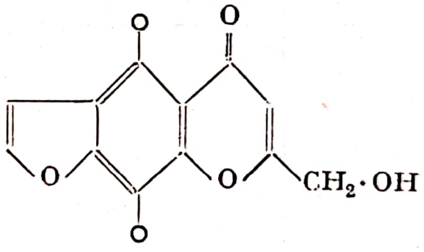
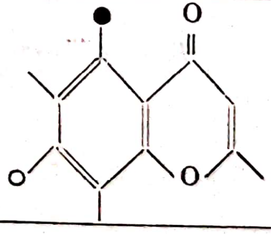
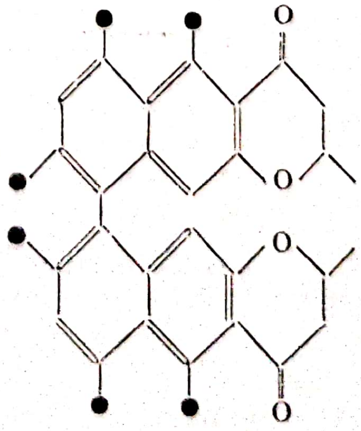
Denumirea substanței	Formula chimică
Lonchocarpină	
Rotlerină (Malotoxină)	 O CH₂ O CO.CH=CH
Tectol	
Tetrahidro-canabinol-Δ'-3,4-trans	

Tabela 40 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
foițe p.t. 108 °C	semințele și rădăcinile de Lonchocarpus sericeus	J. Baudrenghien și colab. (1950, 1954)
plăci sau ace (benzen sau toluen) p.t. 200–207 °C	fructele de *Rottlera tinctoria* (= *Mallotus philippinensis*)	Anderson (1855); A. G. Perkin (1886, 1893, 1899); A. Mc Gookin și colab. (1937–1939, 1948)
p.t. 216–218 °C	*Tectona grandis*	W. Sandermann și colab. (1959, 1963)
p.t. 115–116 °C $[\alpha]_D$ −140° (cloroform)	Hașiș (marihuana, *Cannabis indica* și *sativa*)	Y. Gaoni și R. Mechoulam (1964)

Tabela

Principalele cromone găsite în plante

Denumirea substanței	Formula chimică
Acid secalonic A și B (amestec de stereo-izomeri)	 A
Afloiol	
Amiol	
Angustifolionol	
Cefalocromină	

41

(exceptînd rotenoidele) (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 268–270 °C $[\alpha]_D^{22}$ +49,5 (dioxan)	*Claviceps purpurea*	F. Kraft (1906); A. Stoll și colab. (1952): B. Franck și colab. (1961, 1964).
p.t. 304–305 °C	frunzele de *Aphloia madagascariensis*	M. S. Adjangba (1964)
ace (dioxan) p.t. 211°C	semințele de *Ammi visnaga*	G. Seitz (1954)
p.t. 118 °C	*Backhousia angustifolia*	A. J. Birch și colab. (1955/1956)
p.t. 300 °C $[\alpha]_D$ +510° (cloroform)	*Cephalosporium* sp.	G. Tertzakian și colab. (1964)

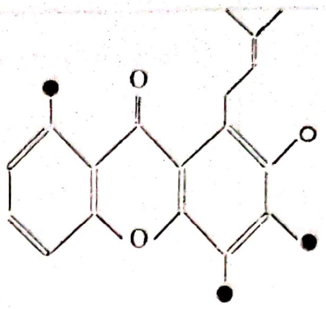
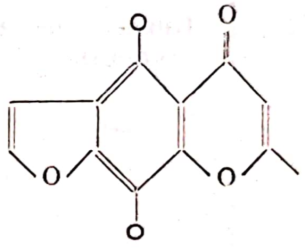
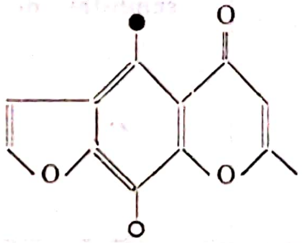
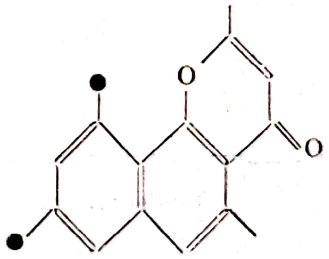
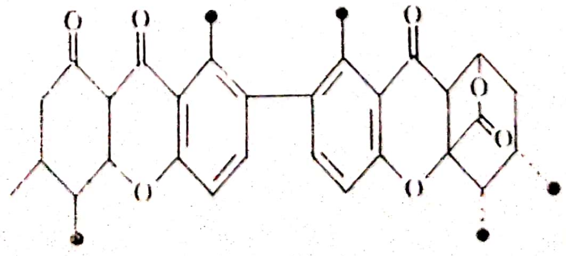
Denumirea substanței	Formula chimică
Celebixantonă	
Chelină (Visamină)	
Chelinol (5-Norchelină)	
Eleuterinol	
Ergochrisină	

Tabela 41 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 219–220 °C	*Craloxylon celebicum*	G. H. Stout și colab. (1962)
ace (apă) p.t. 154–155 °C	semințele de *Ammi visnaga* (0,31 %)	J. Mustapha (1879); K. Samaan (1932); E. Späth și W. Gruber (1938)
p.t. 203–203,5 °C	semințele de *Ammi visnaga*	W. Bencze și colab. (1956)
desc. 290–300 °C	*Eleutherine bulbosa* (tubercule)	A. J. Birch și F. W. Donovan (1954) H. Frei și H. Schmid (1959)
p.t. 285 °C (desc.) $[\alpha]_D$ -68^0	Ergot	J. W. Apsimon și colab. (1963)

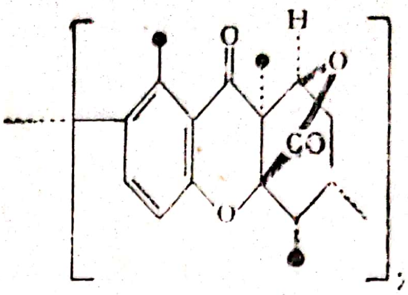
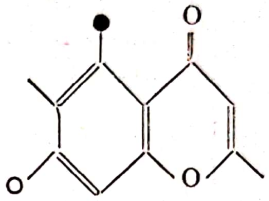
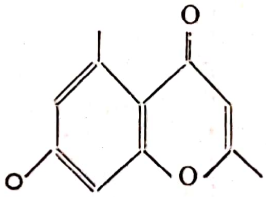
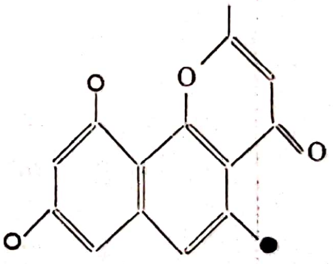
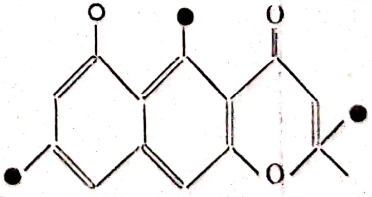
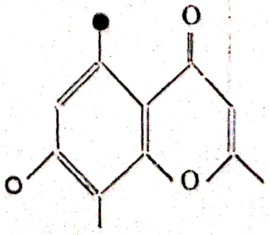
Denumirea substanței	Formula chimică
Ergoflavină	
Eugenitină	
Eugenină	
Flavasperonă (Asper-xantonă)	
Fonsecină	
Izoeugenitină	

Tabela 41 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 350 °C $[\alpha]_D^{21}$ +37,5°	*Claviceps purpurea*	W. B. Whalley şi colab. (1958) ; J. D. M. Asher şi colab. (1963)
prisme (etanol) p.t. 162 °C	florile de *Eugenia caryophyllata* (0,18/)	H. Schmid (1949) ; W. B. Whalley (1952)
p.t. 119–120 °C	florile de *Eugenia caryophyllata*	Th. M. Meijer (1946/48)
p.t. 203–204 °C	metabolit din *Aspergillus niger*	B. W. Bycroft şi colab. (1962)
prisme galbene p.t. 198 °C (desc.)	ultraviolet-mutant de *Aspergillus fonsecaeus*	O. L. Galmarini şi colab. (1962, 1965)
ace (etanol) p.t. 147–148 °C	ultraviolet-mutant de *Aspergillus fonsecaeus*	H. Schmid şi A. Bolleter (1950)

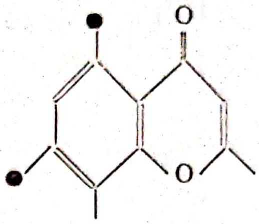
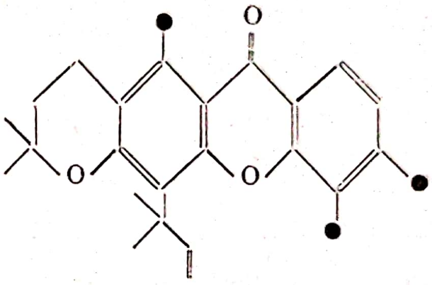
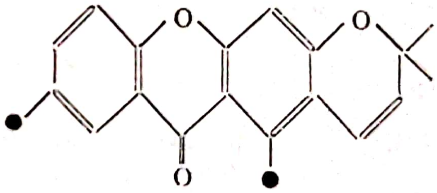
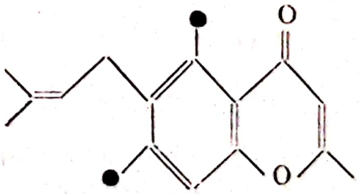
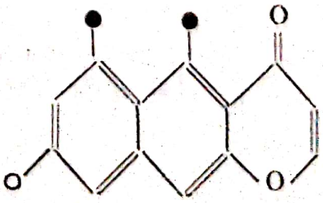
Denumirea substanţei	Formula chimică
Izoeugenitol	
Macluraxantonă	
Osajaxantonă	
Peucenină	
Rubrofusarină	

Tabela 41 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 229–230 °C	florile de *Eugenia caryophyllata*	H. Schmid și A. Bolleter (1949/50)
p.t. 200–201 °C	scoarța rădăcinilor de *Maclura pomifera*	M. L. Wolfrom și colab. (1964)
p.t. 264–265 °C	rădăcinile de *Maclura pomifera*	M. L. Wolfrom și colab. (1965)
foițe (eter) p.t. 210–212 °C	rizomii de *Peucedanum ostruthium*	E. Späth și K. Eiter (1941); A. Bolleter și colab. (1951)
p.t. 210–211 °C (sublim. în vid)	*Fusarium culmorum*	H. Raistrich și colab. (1937); G. H. Stout și D. L. Dreyer (1961)

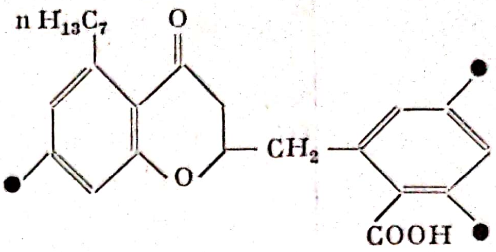
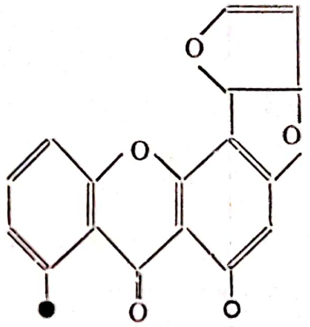
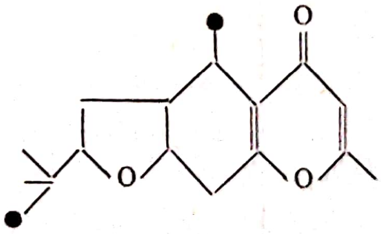
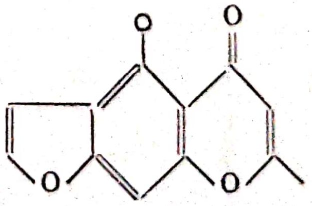
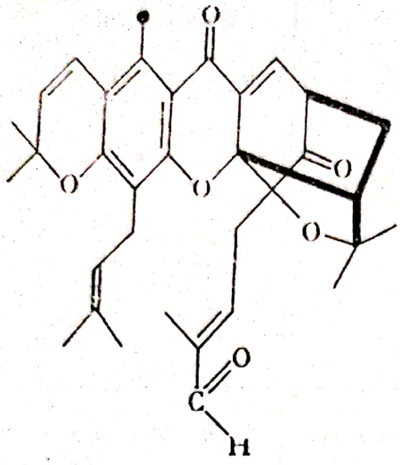
Denumirea substanței	Formula chimică
Sifulină	 n $H_{13}C_7$ O O CH_2 COOH
Sterigmatocistină	
Visaminol	
Visnagină	

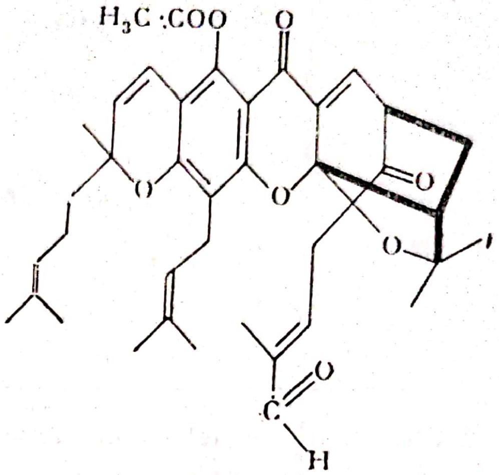
Tabela 41 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 180 °C (desc.)	*Siphula ceratites*	T. Bruun (1960)
p.t. 241—242 °C (desc.)	metabolit din *Aspergillus versicolor*	J. E. Davies şi colab. (1960)
p.t. 160 °C $[\alpha]_D+93$ [—]+96° (cloroform)	seminţele de *Ammi visnaga*	E. Smith şi colab. (1952); W. Bencze şi colab. (1956)
ace (apă) p.t. 144—145 °C	seminţele de *Ammi visnaga*	K. Samaan (1932); E. Späth şi W. Gruber (1941); W. Gruber şi K. Horváth (1950); F. G. Baddar şi colab. (1962)

Din semințele de *Garcinia morella* a fost izolată recent o cromenocromonă cu structură complexă, numită morelină (G. Kartha și colab., 1963)



Morelină

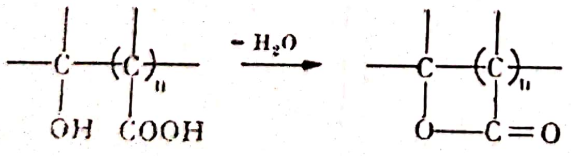


Acid acetil α-gambogic

Morelina este înrudită cu acidul α-gambogic din latexul de *Garcina morella*. Acest acid nu a putut fi obținut în stare pură liber ci numai sub formă de ester acetic (p.t. 203 °C) (M. Furrer, 1934; M. Lang și A. Katz, 1949; M. Amorosa, 1953; P. Yates și colab., 1963).

Sintetic se pot obține cromone substituite din fenoli și hidroxichalcone (H. Simonis și P. Remmert, 1914) și din fenoli și p-cimol (W. Strubell, 1963).

LACTONE. În uleiuri eterice și mai rar în rășini se găsesc lactone, care aparțin de obicei tipului γ și δ-lactonelor



Hidroxiacid

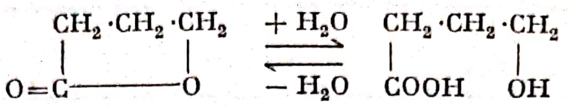
Lactonă

γ-Lactonă, n = 2

δ-Lactonă, n = 3

După cum s-a arătat mai sus, există în uleiuri eterice și rășini numeroase sesquiterpenoid- și diterpenoid-lactone. În afară de acestea se întîlnesc și alte lactone. Nu toate lactonele din plante constituie însă componenți ai uleiurilor eterice, acesta este îndeosebi cazul unor lactone din licheni și al unor lactone produse de ciuperci. Din motivele arătate în considerațiunile generale asupra uleiurilor eterice și rășinilor, în cele ce urmează sînt prezentate toate lactonele ce nu sînt cuprinse în alte familii de substanțe.

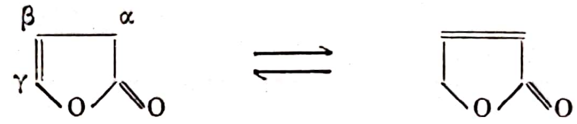
În mediu apos lactonele se hidrolizează parțial cu deschiderea ciclului. δ-Lactonele se hidrolizează mai ușor decît γ-lactonele. În urma hidrolizei se formează hidroxiacizi. De exemplu γ-butirolactona trece prin hidroliză în acid γ-hidroxibutiric



γ-Butirolactonă
Acid γ-hidroxibutiric

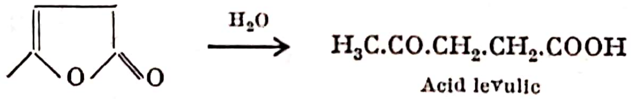
Hidroxizii alcalini transformă lactonele prin deschiderea ciclului în sărurile hidroxiacizilor.

Multe dintre lactonele ce se găsesc în plante sînt γ-lactone nesaturate care se izomerizează ușor sub acțiunea bazelor (I. Thiele și colab., 1901)



β, γ-Lactonă (γ)
α, β-Lactonă (γ)

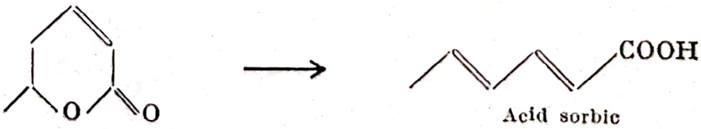
Cele două tipuri de γ-lactone nesaturate se diferențiază între ele datorită ușurinței cu care lactonele de tip β, γ suferă deschiderea ciclului (F. A. Kuehl și colab., 1950). Astfel de exemplu α-angelicalactona, de tipul β, γ reacționează încet cu apa dînd acid levulic, pe cînd β-angelicalactona, de tipul α, β nu suferă deschiderea ciclului



α-Angelica-lactona
Acid levulic

Spre deosebire de γ-lactonele nesaturate de tipul α, β, cele de tipul β, γ mai dau reacții de deschidere a ciclului cu anilina, trecînd în anilida acidului γ-cetonic corespunzător și cu acidul clorhidric dînd esterul acidului γ-cetonic. De asemenea γ-lactonele de tip β, γ se hidrogenează catalitic mai ușor decît lactonele de tip α, β (U. Eisner și colab., 1951).

Deschidere de ciclu suferă și δ-lactonele. Astfel apariția acidului sorbic (trans-trans), în extractele fructelor de *Sorbus aucuparia* se datorește probabil unei transformări prin deschidere de ciclu a acidului parasorbic ce se găsește în aceste fructe (A. W. Hofmann, 1859; N. J. Toivonen și colab., 1932)

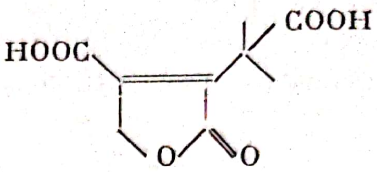
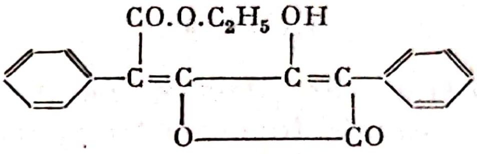
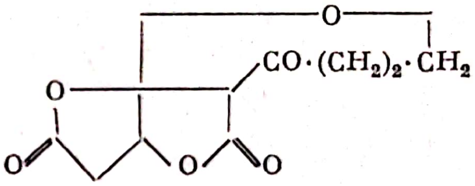
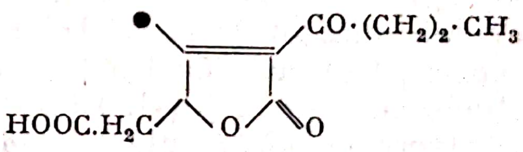
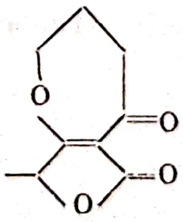
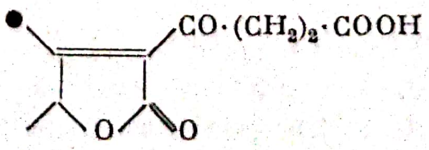


Acid parasorbic
(δ-lactonă)
Acid sorbic

Se întîlnesc în cazuri mai rare în unele plante lactone macrociclice, cu cicluri stabile formate din mai mult de 10 atomi de carbon. Din această grupă de lactone fac parte ambretolida și exaltolida (tabela 42).

Tabela

Principalele lactone din uleiuri eterice, rășini și

Denumirea substanței	Formula chimică
Lactone ternare (*C*, *H*, *O*)	
Acid biglandulinic	
Acid calopisminic (Etil-pulvinic)	
Acid carlic	
Acid carlosic	
Acid carolic	
Acid carolinic	

42

alte surse vegetale (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 171°C	sucul lăptos de *Euphorbia biglandulosa*	N. P. Kirjalov (1939)
plăci (etanol) p.t. 127—128°C	lichenii *Callopisma vitellinum, Physicia medians, Gyalolechia aurella, Sticta* sp.	W. Zopf (1895, 1897); O. Hesse (1900, 1903)
p.t. 176°C $[\alpha]_{5461}-160°$ (apă)	*Penicillium charlesii* și *fellutanum*	P. W. Clutterbuck și colab. (1934/35); V. C. Vora (1955)
p.t. 181°C $[\alpha]_{5461}-160°$ (apă)	*Penicillium cinerascens*	,,
p.t. 132°C $[\alpha]_{5461}+84°$ (apă)	diferite *Penicillium*	,,
p.t. 123°C $[\alpha]_{5461}+60°$ (apă)	*Penicillium charlesii*	P. W. Clutterbuck și colab. (1934/35)

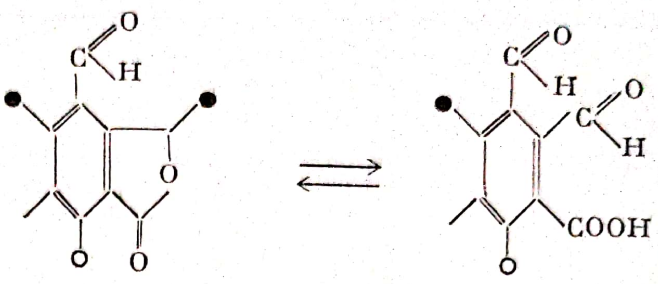
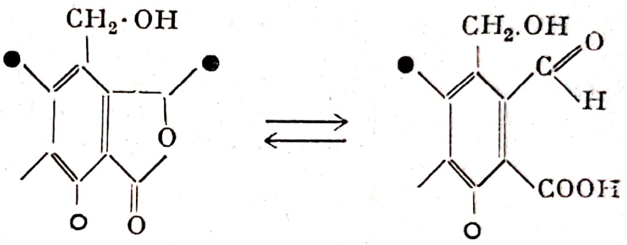
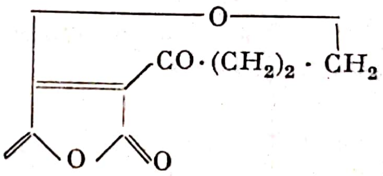
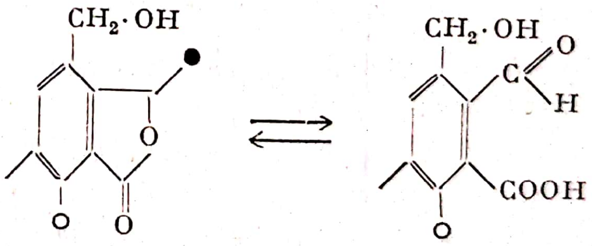
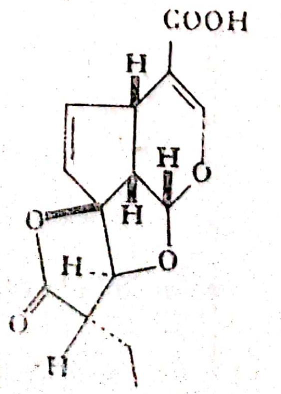
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid ciclopaldic	
Acid ciclopolic	
Acid dehidro-carolic	
Acid dihidro-gladiolic	
Acid dihidro-plumericinic	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (apă) p.t. 224—225°C	*Penicillium cyclopium*	J. H. Birkinshaw și colab. (1952)
plăci (ester acetic+benzen) p.t. 147—148°C (desc.)	*Penicillium cyclopium*	J. H. Birkinshaw și colab. (1952); L. A. Duncanson și colab. (1953)
foițe(cloroform +eter petrol)	*Penicilllium cinerascens*	A. Bracken și H. Raistrick (1947)
foițe (acid acetic + benzen) p.t. 135—136°C (desc.)	mediile de cultură de *Penicillium gladioli*	H. Raistrick (1952); L. A.Duncanson și colab. (1953)
p.t. 189—190°C	*Plumeria rubra* și *alba*	G. Albers-Schönberg și H. Schmid (1961)

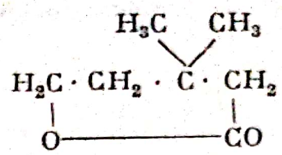
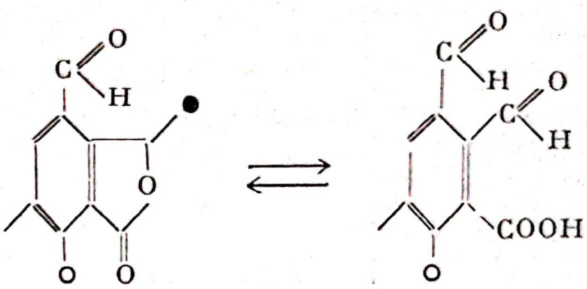
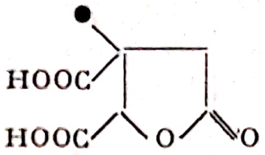
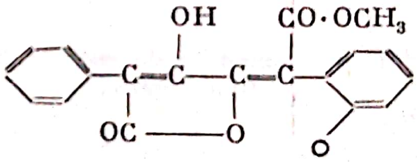
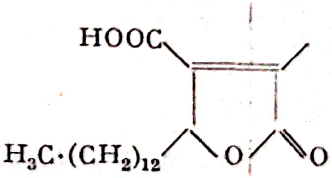
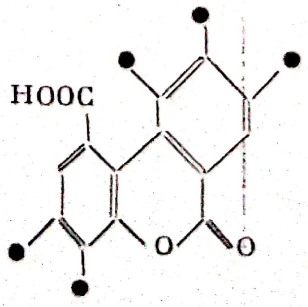
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid divalonic	 H_3C CH_3 $H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2$ O CO
Acid gladiolic	 C O H O O O C O H O C H COOH O
Acid hibiscusic	 HOOC HOOC O O
Acid leprapinic	 OH $CO \cdot OCH_3$ C C C C OC O O
Acid lichesterinic (±)	 HOOC $H_3C \cdot (CH_2)_{12}$ O O
Acid luteoic	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
monoacetat p.t. 104–105°C $[\alpha]_D^{20}$ +1,6°	extracte de drojdii	D. E. Wolf şi colab. (1956)
ace (apă) p.t. 160°C	*Penicillium gladioli*	P. W. Brian şi colab. (1946); J. F. Grove (1952); J. J. Brown şi G. T. Newbold (1954)
p.t. 181–183°C (desc.) $[\alpha]_D^{20}$ +122°	ulei eteric de *Hibiscus sabdariffa*	C. Griebel (1939, 1942); M. Bachstez (1949)
plăci (eter de petrol) p.t. 159–160°C	*Lepraria citrina*	O. P. Mittal şi T. R. Seshardi (1955/56)
foiţe (etanol) p.t. (+) : 125°C (–) : 124°C $[\alpha]_D$ +28,97° –32,7°	lichenii *Cetraria islandica* şi *tenuifolia*, *Nephromopsis stracheyi*, *Parmelia kamtschadalis*	G. Schnedermann şi W. Knop (1845); M. Asano şi colab. (1932, 1935); A. Asahina şi M. Yasue (1937); L. G. Shah (1954)
ace (acid acetic glac.) p.t. 338–342°C (desc.)	*Terminalia chebula* (fructe); *Herba alchemillae vulgaris*	M. Nierenstein (1908/09); H. Mühlemann (1938)

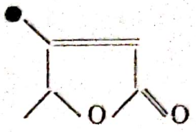
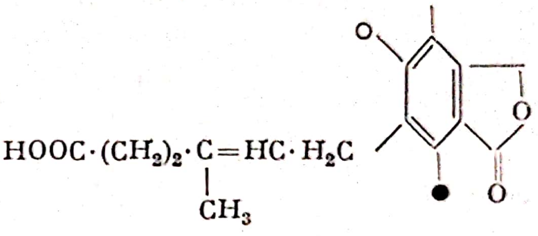
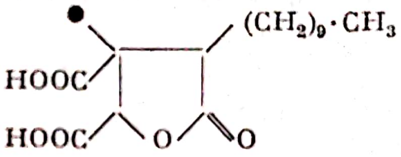
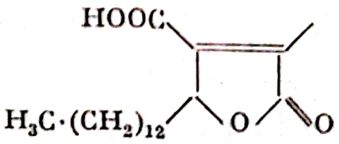
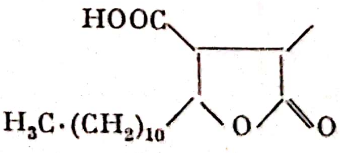
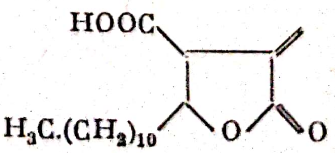
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid γ-metiltetronic	
Acid micofenic	
Acid minioluteinic	
Acid nefromopsinic	
Acid nefrosteranic	
Acid nefrosterinic	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (benzen-eter petrol) p.t. 115°C $[\alpha]_{5461}$ −21° (apă)	*Penicillium charlesii* şi *fellutanum*	P. W. Clutterbuck şi colab. (1935); V. C. Vora (1955)
ace (apă) p.t. 141°C	*Penicillium* sp.	B. Gosia (1896); C. L. Alsberg şi O. F. Black (1914); P. W. Clutterbuck şi colab. (1932/33)
ace (apă) p.t. 171°C $[\alpha]^{16}_{5461}$ + 108° (acetona)	*Penicillium minioluteum*	J. H. Birkinshaw şi H. Raistrick (1934)
foiţe (etanol) p.t. 137°C $[\alpha]^{12}_{D}$ −85,1° (cloroform)	lichenii *Nephromopsis stracheyi* var. *ectocarpisma*	M. Asano şi T. Azumi (1935, 1939)
foiţe (eter petrol) p.t. 95°C $[\alpha]^{21}_{D}$ + 38,37° (cloroform)	lichenii *Nephromopsis endocrocea*	Y. Asahina şi colab. (1937)
p.t. 96°C $[\alpha]^{10}_{D}$ +10,81° (cloroform)	lichenii *Nephromopsis endocrocea* şi *Cetraria endocrocea*	Y. Asahina şi colab. (1937)

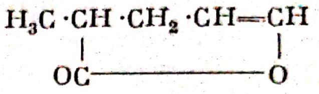
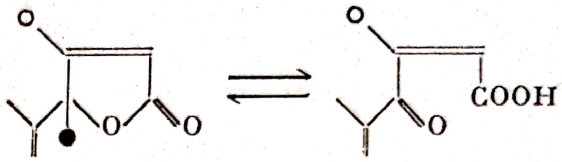
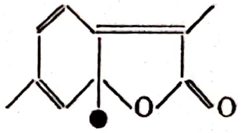
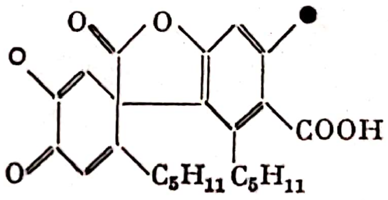
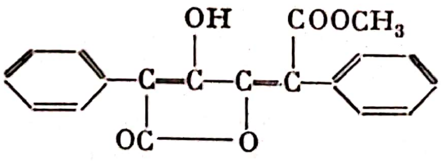
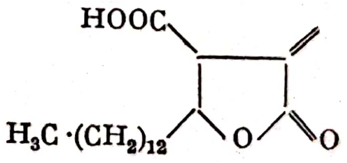
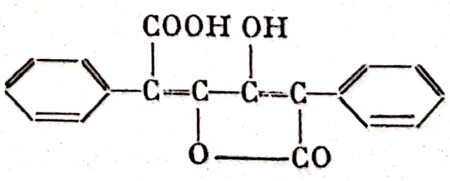
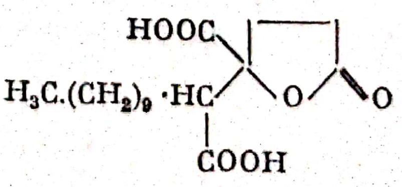
Denumirea substanței	Formula chimică
Acid parasorbic	 $\begin{array}{l} H_3C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH{=}CH \\ \;\;\vert \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vert \\ OC\text{————————}O \end{array}$
Acid penicilinic	
Acid peperinic	
Acid picrolichenic	
Acid pinastrinic (crisocetraric)	
Acid protolichesterinic, (+),(−) și (−) alo-protolichesterinic (însoțiți de cantități mici de acid (−)-dihidroprotolichesterinic)	
Acid pulvinic	
Acid spiculisporic	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ulei p.f . 221°C $[\alpha]_D^{18}+49{,}3°$	ulei eteric de *Sorbus aucuparia*	K. Paech şi M. V. Tracey (1955)
ace (eter de petrol) p.t. 85—86°C	mediile de cultură de *Penicillium* sp. şi *Aspergillus* sp.	C. L. Alsberg şi O. F. Black (1914); J. H. Birkinshaw şi colab. (1936);; E. O. Karow şi colab. (1945); H. S. Burton (1950)
ace (benzen) p.t. 188—189 °C	ulei eteric de *Bystropogon mollis*	G. A. Fester şi E. A. Martinuzzi (1950, 1954)
p.t. 184—187°C (desc.)	*Pertusarea amara*	C. A. Wachtmeister (1958); T. A. Davidson şi A. Iscott (1960)
p.t. 203—205°C	*Lepraria flava*, *Cetraria* sp., *Calycium flavum*	W. Zopf (1895, 1902/03); M. Asano şi Y. Kameda (1934); O. P. Mittal şi T. R. Seshardi (1955/56)
foiţe (acid acetic) p.t. (+) : 107,5°C (—): 106°C (—) -alo : 107°C $[\alpha]_D$ +12,1° —32,7° (—) -alo —102°	lichenii *Cetraria* sp., *Nephromopsis* sp., şi *Parmelia* sp.	W. Zopf (1899, 1902); Y. Asahina şi colab. (1927, 1936/37); M. Asano şi colab. (1932, 1940); L. G. Shah (1954); K. Aghoramurthy şi colab. (1955)
prisme sau plăci (etanol) p.t. 215—217°C (desc.)	lichenii *Sticta coronata* (0,35 %)	J. Murray (1952)
foiţe (apă) p.t. 145—146°C $[\alpha]_{5461}-15°$ (etanol)	*Penicillium* sp.	P. W. Clutterbuck şi colab. (1932); J. H. Birkinshaw şi H. Raistrick (1934); A. E. Oxford şi H. Raistrick (1934)

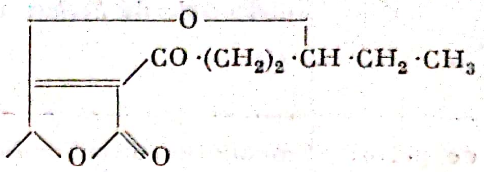
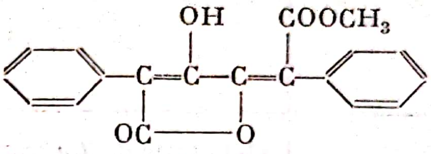
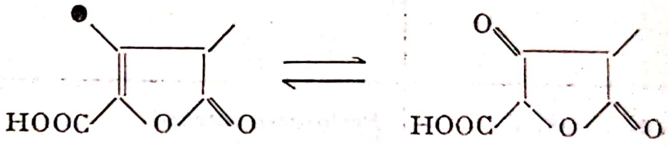
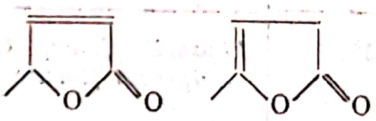
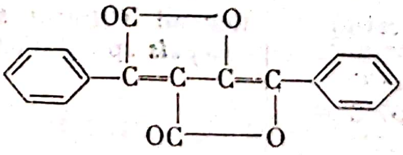
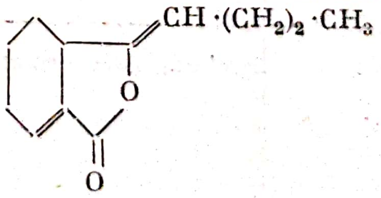
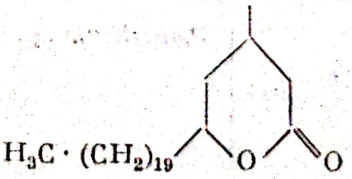
Denumirea substanţei	Formula chimică
Acid terestrinic	
Acid vulpinic	
Acid zimonic	
Amirolină	$C_{14}H_{12}O_3$
Angelicalactonă, α şi β	 α β
Anhidridă pulvică	
Anhidrida acidului sedanonic	
Asparagitină	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit in	Autori
ace (eter de petrol) p.t. 89°C $[\alpha]_{5461}$ + 61,1° (apă)	*Penicillium terrestre*	J. H. Birkenshaw şi H. Raistrick (1936)
ace (eter) p.t. 148°C	*Evernia vulpina* şi alţi licheni	Rebert (1831) ; A. Spiegel (1880—1883) ; O. Hesse (1897/98) ; J. Klosa (1954)
	ciupercile *Trichosporon capitatum, Hansenulla subpelliculosa, Kloeckera brevis*	F. H. Stodola şi colab. (1952)
	ulei din lemnul de *Amyris balsamifera*	M. Kerschbaum (1927)
α p.t. 18°C ; p.f.$_{15}$ 55—59°C ; d_4^{20} 1,084 β p.f.$_{751}$ 208—209°C d_4^{20} 1,076	ulei eteric de *Angelica* dif. var.	K. Paech şi M. V. Tracey (1955)
p.t. 245 °C	*Sticta aurata*	M. Asano şi Y. Kameda (1935)
	ulei eteric de *Cnidium officinale, Levisticum officinale*	T. Noguchi (1935) ; Y. R. Naves (1943)
p.t. 92—93 °C	frunzele de *Clitoria ternatea*	R. D. Tiwari şi R. K. Gupta (1959)

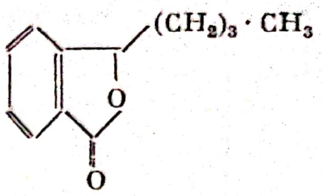
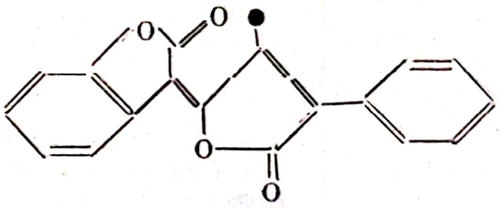
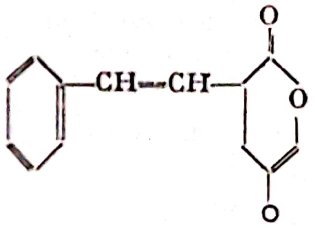
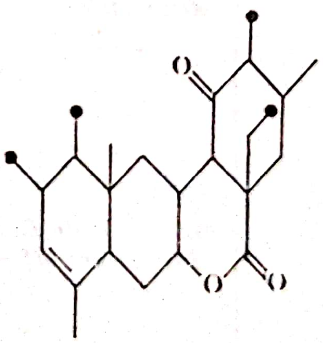
Denumirea substanței	Formula chimică
n-Butilftalid	
Calicină	
Cavaină	
Chapparină	
Cnidiumlactonă	$C_{12}H_{18}O_2$ probabil stereoizomer cu sedanolidă (v. mai jos)

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ulei p.f.$_{15}$ 177–178 °C	ulei eteric de *Ligusticum acutilobum* şi *Levisticum officinale* (rădăcini)	T. Noguchi şi colab. (1937); Y. R. Naves (1943)
p.t. 4 –249,5°C	*Lepraria* sp., *Sticta* sp., *Callopisma vitellium* şi alţi licheni	O. Hesse (1880, 1898, 1902); W. Zopf (1895); M. Asano şi Y. Kamada (1935); J. Murray (1952); J. Klosa (1954); B. Akermark (1961)
prisme (metanol + eter) p.t. 105–106 °C $[\alpha]_D^{20}$ +105° (etanol)	rădăcinile de *Piper methysticum*	W. Borsche şi W. Peitzsch (1929); D. G. F. R. Kostermans (1950); E. M. F. Fowler şi H. B. Henbest (1950)
p.t. 306–308°C	*Castela nicholsoni*	T. A. Geissmann şi G. A. Ellestad (1962); T. A. Davidson şi colab. (1962)
ulei p.f.$_{13}$ 178–180°C $[\alpha]_D^{15}$ –72° (cloroform)	ulei eteric din rădăcini de *Cnidium officinale*	Sakai (1917); T. Noguchi (1935)

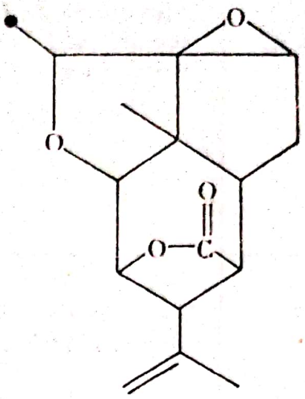
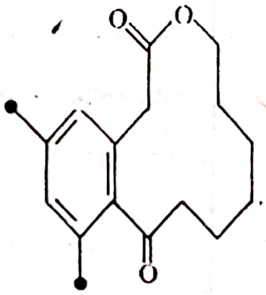
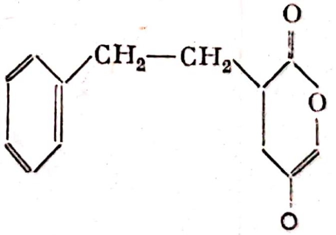
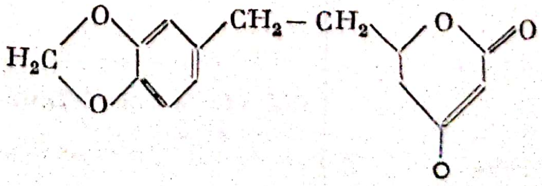
Denumirea substanței	Formula chimică
Coriamirtionă	
Curvularină (însoțită de alți metaboliți fenolici: curvulină, acid curvulinic, curvulol)	
Dihidro-cavaină (Marindinină)	
Dihidro-metisticină	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	frunzele de *Coriaria japonica*	T. Kariyone şi T. Okuda (1954)
p.t. 206–206,5°C	*Penicillium steckii* şi *Curvularia specii*	O. C. Muscrave şi colab. (1956, 1959); D. Fernnell şi colab. (1959); A. Kamal şi colab. (1963)
prisme (eter + eter de petrol) p.t. 56–60 °C $[\alpha]_D^{19}$ +30° (etanol)	rădăcinile de *Piper methysticum*	W. Borsche şi W. Peitzsch (1930); A. G. v. Veen (1939)
prisme (metanol) p.t. 115–118 °C $[\alpha]_D$ +21°	rădăcinile de *Piper methysticum*	E. Winzheimer (1908); W. Borsche şi W. Peitzsch (1929)

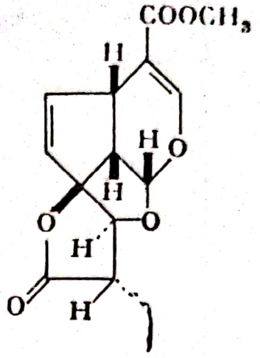
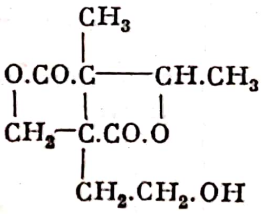
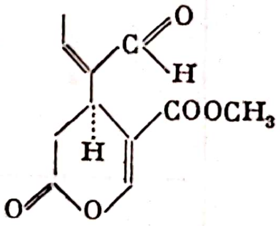
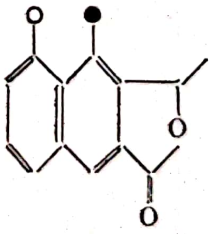
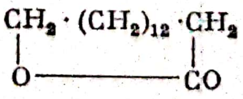
Denumirea substanței	Formula chimică
β-Dihidro-plumericină	
Dilactona acidului sceleranecinic	 $\begin{array}{lll} & \mathrm{CH_3} & \\ & \vert & \\ \mathrm{O.CO.C} & \text{———} & \mathrm{CH.CH_3} \\ \vert \qquad \vert & & \vert \\ \mathrm{CH_2{-}C.CO.O} & & \\ \quad \vert & & \\ \mathrm{CH_2.CH_2.OH} & & \end{array}$
Elenolid	
Eleuterol	
Exaltolidă (Lactona acidului 15-hidroxi-pentadecanoic)	 $\begin{array}{lr} \mathrm{CH_2\cdot(CH_2)_{12}\cdot CH_2} & \\ \vert \qquad\qquad\qquad \vert & \\ \mathrm{O}\text{————}\mathrm{CO} & \end{array}$

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 150–151 °C $[\alpha]_D^{22,5}$ +257,5° (cloroform)	*Plumeria rubra* și *alba*	G. Albers-Schönberg și H. Schmid (1961)
p.t. 156 °C	*Senecio sceleratus* (liber și prin scindarea alcaloidului sceleratină)	H. L. de Waal și colab. (1944, 1949)
p.t. 155–156 °C $[\alpha]_D$ + 367°	*Olea europea*, scoarță și frunze	H. C. Beyerman și colab. (1961)
ace (benzen) p.t. 202–203 °C $[\alpha]_D^{20}$ +90° (cloroform)	tuberculele de *Eleutherine bulbosa*	H. Schmid și colab. (1950, 1956)
ace p.t. 31–32 °C p.f.$_{0,06}$ 111–112 °C	rădăcinile de *Angelica archangelica*	G. Ciamician și P. Silber (1896); M. Kerschbaum (1927); L. Ruzicka și M. Stoll (1928)

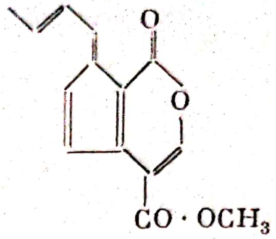
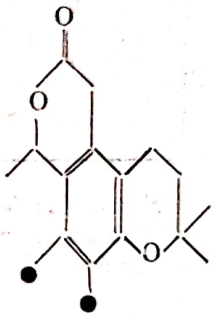
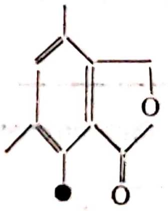
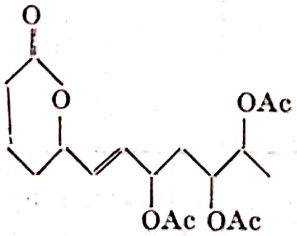
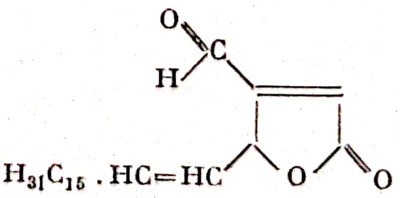
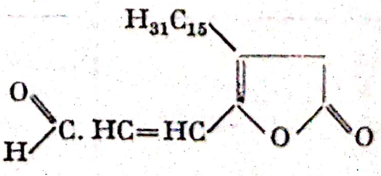
Denumirea substanței	Formula chimică
Fulvoplumierină	
Hidrofuscină	
7-Hidroxi-4,6-dimetil-ftalidă	
Hiptolidă	
Holigarnalactonă	 sau 

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (cloroform + etanol) p.t. 151—152 °C	scoarța de *Plumeria acutifolia, rubra* și *alba*	H. Schmid și W. Benczc (1953); G. Albers-Schönberg și colab. (1962)
p.t. 206 °C	*Oidiodendron fuscum*	S. E. Michael (1948); H. R. Barton și J. B. Hendrickson (1956)
ace (etanol) p.t. 156—158 °C	*Penicillium gladioli*	J. F. Grove (1952)
p.t. 88,5 °C $[\alpha]_D + 7,4°$ (etanol)	frunzele de *Hyptis pectinata*	K. Gorter (1920); A. J. Birch și D. N. Butler (1964)
p.t. 43—44°C	sîmburi de *Holigarna arnottiana*	G. V. Nair și colab. (1954)

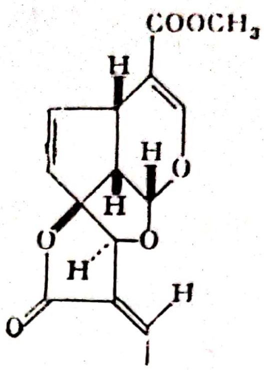
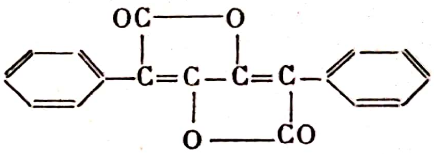
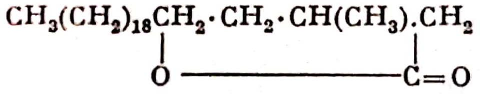
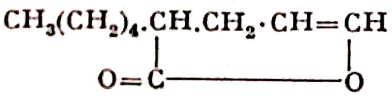
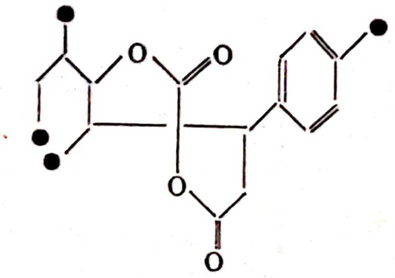
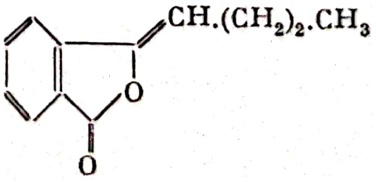
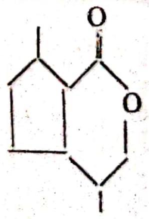
Denumirea substanței	Formula chimică
Izoplumericină	
Lactona acidului pulvinic	
Lactonă clitorică	 $\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{18}\underset{\vert}{CH_2}\cdot CH_2\cdot CH(CH_3).\underset{\vert}{CH_2} \\ \quad O\text{―――――――――――}C{=}O \end{array}$
Lactonă masoică	 $\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_4.\underset{\vert}{CH}.CH_2\cdot CH{=}\underset{\vert}{CH} \\ \qquad\quad O{=}C\text{――――――――}O \end{array}$
Leucodrină	
Ligustilidă	
Matatabi-lactonă	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 200,5–201,5°C $[\alpha]_D^{25}$ +216,4° (cloroform)	*Plumeria rubra* și *alba*	G. Albers-Schönberg și H. Schmid 1961)
ace sau prisme (benzen) p.t. 221–222°C	lichenii *Sticta* sp., *Candelaria* sp., *Gyalolechia aurella*	A. Spiegel (1882); W. Zopf (1899, 1901); J. Murray (1952)
p.t. 92°C	frunzele de *Clitoria marina*	A. Sinha (1960)
$p.f._2$ 122–123°C $[\alpha]_D$ −93...−97°	ulei eteric de *Massoia aromatica* (scoarță)	Sh. Abe (1937); L. Crombie (1955)
prisme (apă) p.t. 212–212,5°C $[\alpha]_D^{17}$ − 19,2° (etanol 40 %	frunzele de *Leucodendron* sp.	M. Beck (1886); W. S. Rapson (1938, 1940)
ulei $p.f._7$ 182–184°C	ulei eteric de *Ligusticum acutilobum* (fructe), *Levisticum officinale* (rădăcini)	T. Kariyone și colab. (1937); Y. R. Naves (1943); H. Mitsuhashi și colab. (1960–1963)
$p.f._2$ 106–109°C $[\alpha]_D^{28}$ + 31,9°	ulei eteric din frunzele și galele de *Actinidina polyama*	Takeo Sakan și colab. (1960)

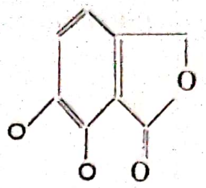
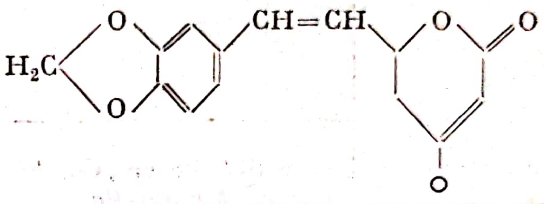
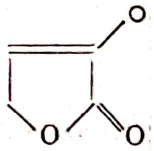
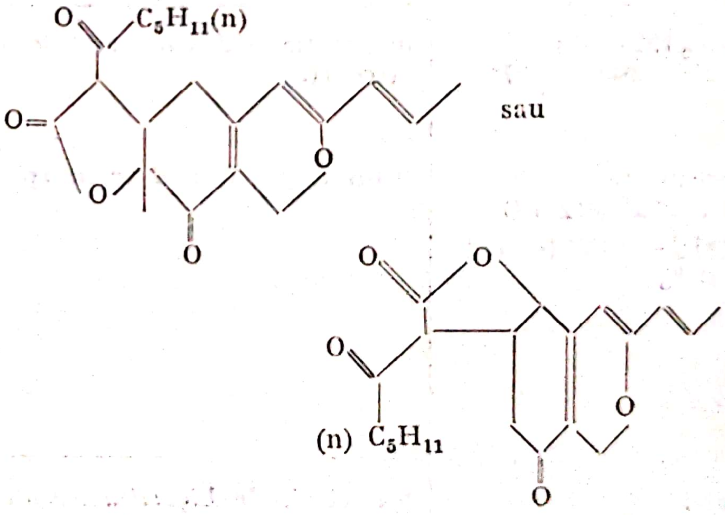
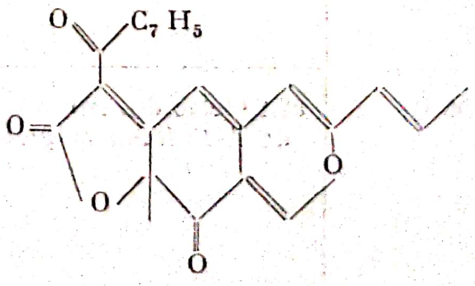
Denumirea substanţei	Formula chimică
Meconină (Opianil)	
Metisticină	
α-Metoxi- $\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolidă	
Monascoflavină (= Monascină)	 C$_5$H$_{11}$(n) (n) C$_5$H$_{11}$ sau
Monascorubină	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
prisme (apă) p.t. 102–103°C	Opiu, paie de *Papaver somniferum*, *Hydrastis canadensis* (rădăcini)	Dublanc (1832); M. Freund (1889); H. Schmid și P. Karrer (1945)
ace sau prisme (etanol) p.t. 137–141°C $[\alpha]_D^{20}$ +94,3° (acetona)	rășina kava-kava din rădăcinile *Piper methysticum*	Cuzent (1860); C. Pomeranz (1888); Borsche și colab. (1921–1932)
p.t. 57°C	florile de *Narthecium ossifragum*	A. Stabursvick (1954)
plăci galbene p.t. 143–145°C $[\alpha]_{700}^{16}$+418° (etanol)	*Monascus purpureus*, *M. rubropunctatum*, *M. rubiginosus*	Went (1895); P. Karrer și H. Salomon (1932); A. D. G. Powell și colab. (1957); B. C. Fielding și colab. (1961); Y. Inouye și colab. (1962);
p.t. 134–135°C $[\alpha]_{700}^{16}$–150° (etanol)	*Monascus purpureus*	S. Kumasaki și colab. (1962)

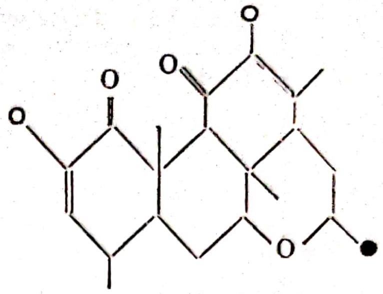
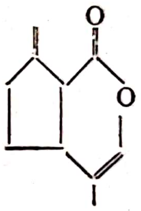
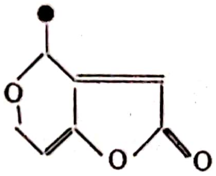
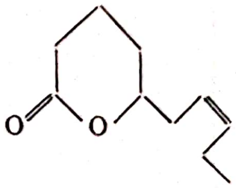
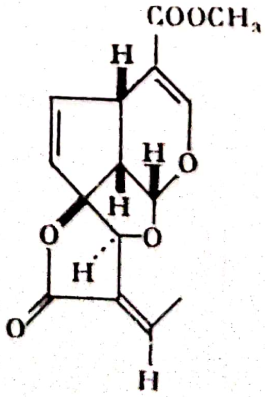
Denumirea substanţei	Formula chimică
Neoquassină	
Nepeta-lactonă	
Patulină (Clavacină, Claviformină, Clavatină, Expansină, Micoină)	
5-Penta-2-enil-pentanolid-(5,1) (cis)	
Plumericină	

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 231°C	*Quassia amara*	Z. Valenta și colab. (1961)
ulei p.f.$_{0,05}$ 71—72°C	ulei eteric de *Nepeta cataria*	S. M. Mc Elvain și colab. (1941); J. Meinwald (1954); R. B. Bates și colab. (1958)
plăci (eter) p.t. 109,5—110,5°C	mediile de cultură de *Penicillium* sp. și *Aspergillus* sp.	B. P. Wiesner (1942); H. Raistrick și colab. (1944); F. Bergel și colab. (1943); W. Th. Nauta și colab. (1945); F. Baron și colab. (1951)
d_4^{23} 0,9963 $n_D^{22,5}$ 1,4751	ulei eteric de *Jasminum grandiflorum*	M. Winter și colab. (1962)
p.t. 211—212,5°C $[\alpha]_D^{25}$ + 197,5° (cloroform)	*Plumeria rubra* și *alba*	G. Albers-Schönberg și H. Schmid (1961)

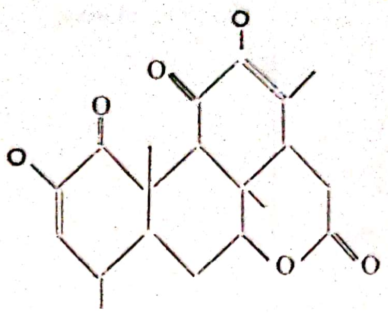
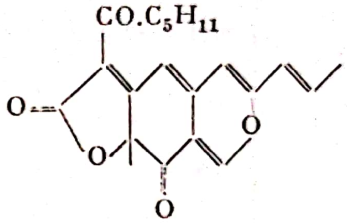
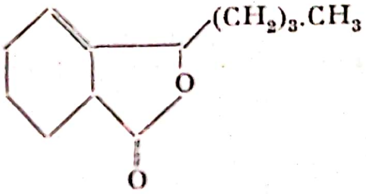
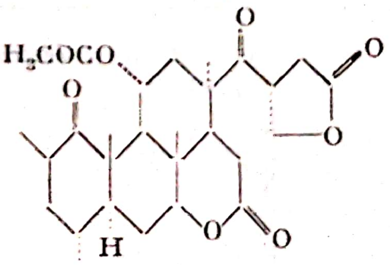
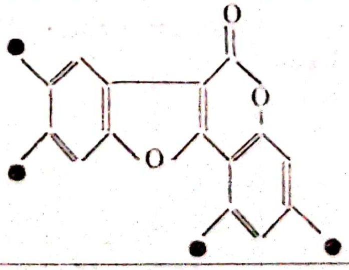
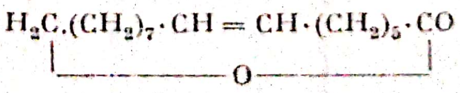
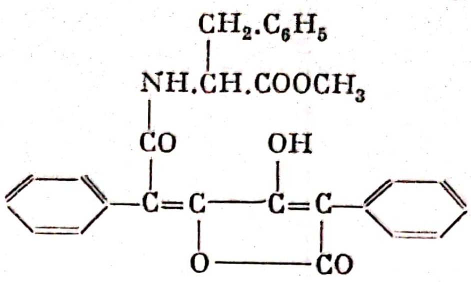
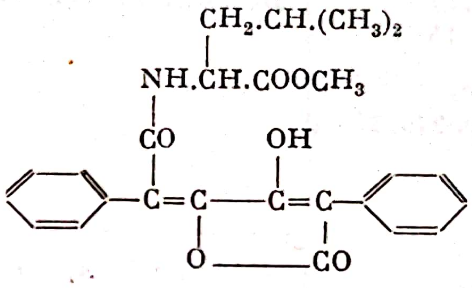
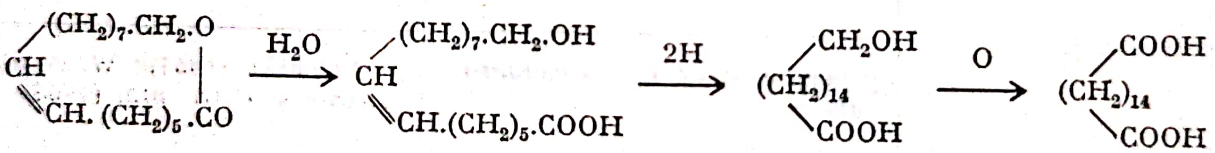
Denumirea substantei	Formula chimică
Quassină	
Rubropunctatină	
Sedanolidă	
Simarolidă	
Vedelo-lactonă	
Lactone macrociclice Ambretolidă (Lactona acidului 7-hexadecen-16-olic)	 $\underbrace{H_2C.(CH_2)_7\cdot CH = CH\cdot (CH_2)_5\cdot CO}_{O}$

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 221°C	*Quassia amara*	E. P. Clark (1937); Z. Valenta şi colab. (1961)
ace portocalii p.t. 156,5–157°C (desc.) $[\alpha]_D$ −3481 λ max. 210, 246, 290, 460 mμ	*Monascus rubropunctatus*	A. D. G. Powell şi colab. (1957, 1959, 1961)
ulei p.f.$_{17}$ 185°C $[\alpha]_D^{14}$ − 50,2°	ulei eteric de *Apium graveolens*	G. Ciamician şi P. Silber (1897); T. Noguchi (1935)
—	principiu amar din *Simarouba amara*	J. Polonsky (1964); W. A. C. Brown şi G. A. Sim (1964)
ace (metanol) p.t. 280°C (desc.)	frunze de *Wedelia calendulacea*	T. R. Govindachari şi colab. (1856)
ulei p.f.$_{16}$ 185–190°C $[\alpha]^{20}$ 0,938	ulei eteric de *Hibiscus abelmoschus*	M. Kerschbaum (1927); P. Baudart (1945)

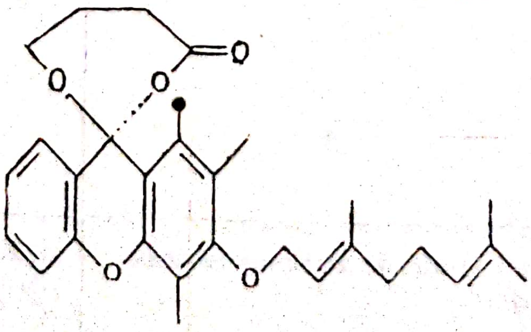
Denumirea substanţei	Formula chimică
Lactone cu azot Acid rizocarpic	
Epanorină	

Ambretolida dă prin hidroliză acid ambretolic, care trece prin hidrogenare în acid juniperic şi acesta prin oxidare în acid tapsic (M. Kerschbaum, 1927)



Ambretolidă Acid ambretolic Acid juniperic Acid tapsic

S-a găsit că principalul component al gumigutului (guti, răşina gumi), latexul îngroşat obţinut din diferite specii de *Garcinia*, în primul rînd din *Garcinia hanburyi*, este β-gutilactona (H. Auterhoff şi colab., 1962).

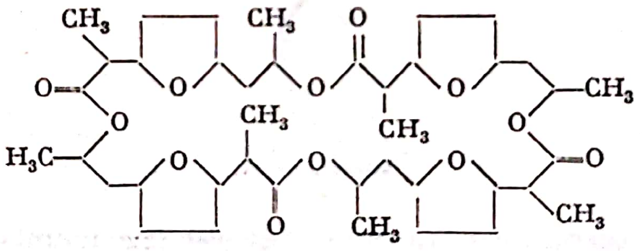


β-Gutilactonă

Tabela 42 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
prisme (etanol) p.t. 177–179°C $[\alpha]_D^{20} + 110°$ (cloroform)	*Rhizocarpon* sp., *Calocarpus* sp., *Lecanora flava*, *Acarospora chlorophana* și alți licheni	W. Zopf (1895–1907); M. P. Jones și colab. (1944); R. L. Frank și colab. (1950)
ace (metanol) p.t. 135–136°C $[\alpha]_D^{26} -1,86°$ (cloroform)	lichenii *Lecanora epanora*	W. Zopf (1900); M. P. Jones și colab. (1944); R. L. Frank și colab. (1950)

Interesantă este apariția unor tetralactone macrociclice ca metaboliți ai *Actinomycetelor*. Astfel de tetralactone sînt nonactina și o serie de



Nonactină

homologi ai acesteia, cu următoarele formule brute și constante fizice (J. Dominguez și colab., 1962; J. Beck și colab., 1962).

Denumirea	Formula brută	p.t. °C	$[\alpha]_D$ cloroform)
Nonactină	$C_{40}H_{64}O_{12}$	148	0°
Monactină	$C_{41}H_{66}O_{12}$	63–64	+2°
Dinactină	$C_{42}H_{68}O_{12}$	66,5–67	+2,5°
Trinactină	$C_{43}H_{70}O_{12}$	67–68	+1,5°

Lactonele nesaturate prezintă maxime de absorbție caracteristice în UV și IR. Ele dau unele reacții de culoare caracteristice, dintre care cea mai frecvent utilizată este reacția Légal (1888) : la tratarea unei soluții alcoolice alcaline de lactonă nesaturată cu o soluție proaspătă de nitroprusiat de sodiu apare o colorație roșie.

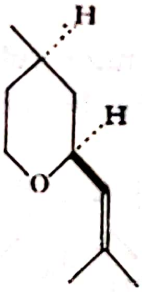
În tabela 42 sînt prezentate principalele lactone din uleiuri eterice, rășini și alte surse vegetale, exceptînd toate acele lactone care au fost cuprinse în alte grupe de substanțe (terpenoide, lignani etc.).

Multe γ-lactone se găsesc în plante inferioare și apar ca metaboliți ai microorganismelor.

O serie de derivați ai lactonei acidului cumarinic, numiți cumarine, sînt tratați la derivații α-pironei (v. p. 1812).

ALȚI DERIVAȚI HETEROCICLICI CU OXIGEN. Au mai fost găsiți în plante, în primul rînd în uleiuri eterice, cîteva substanțe heterociclice, cu oxigen ca heteroatom, ce nu se încadrează în grupele de mai sus. Astfel :

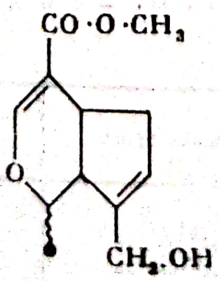
În uleiul de trandafir bulgăresc a fost găsit un derivat al tetrahidropiranului și anume **2-izobutil-4-metil-tetrahidropiranul** (A. Eschenmoser și colab., 1961 ; C. F. Seidel și colab., 1961)



2-Izobutil-4-metil-tetrahidropiran

Derivați ai tetrahidropiranului se găsesc și în uleiul de geraniu (J. R. Naves și colab., 1961).

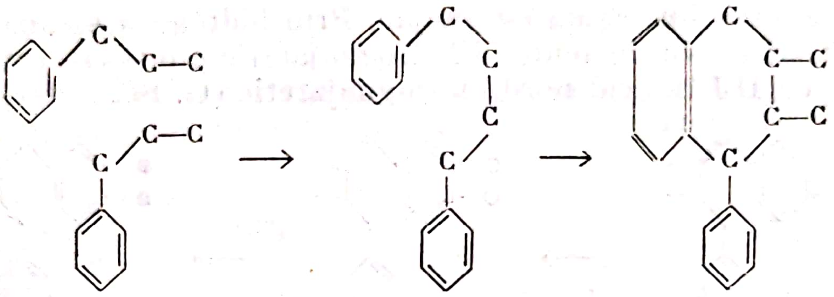
Din *Genipa americana* a fost izolată substanța numită genipină, care poate fi considerată ca pseudoterpenoidă (C. Djerassi și colab., 1960/61)



Genipină

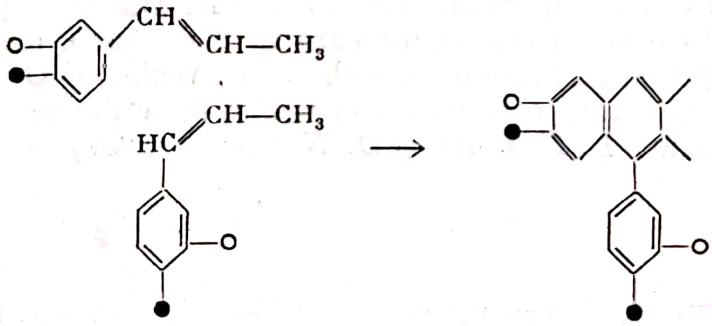
LIGNANI

În rășini, în părțile lemnoase ale plantelor și în diferite alte țesuturi vegetale se găsesc frecvent substanțe numite lignani, înrudite îndeaproape cu elementele structurale ale ligninelor. Scheletul de bază al lignanilor este un dimer al scheletului fenilpropanic, $C_6—C_3$, întîlnit în alcoolul coniferilic (vol. I, p. 465). Se cunosc două tipuri de derivați în această clasă : lignanii, în care două resturi propionice se leagă printr-o singură valență și ciclolignanii, în care aceste resturi închid un ciclu (K. Freudenberg și K. Weinges, 1961)



Schelet fenil-propanic Scheletul lignanilor

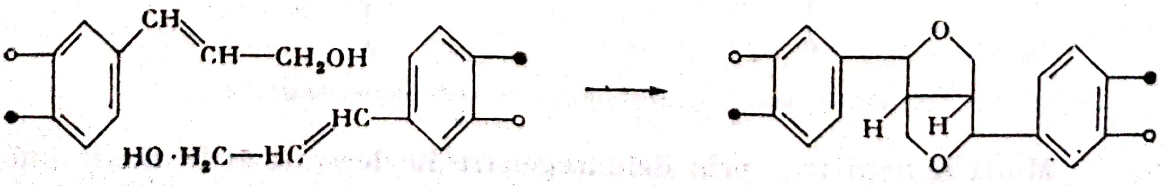
In vitro s-au obținut lignani sau derivați ai lignanilor prin cuplarea a două molecule de derivați cu schelet fenil-propanic. Astfel, prin dehidrogenarea izoeugenolului cu $FeCl_3$ s-a obținut acidul dehidro-guajaretic, un derivat de dehidrogenare al lignanului acid guajaretic (B. Lindberg, 1953)



Izoeugenol Acid dehidro-guajaretic

S-au putut reproduce lignani naturali și prin alte metode de sinteză (M. S. Adjangba, 1963).

Sub acțiunea unei dehidrogenaze izolate din ciuperci s-a obținut din alcoolul coniferilic alături de alți produși de condensare lignanul D, L-pinorezinol (K. Freudenberg și D. Rasenack, 1953)



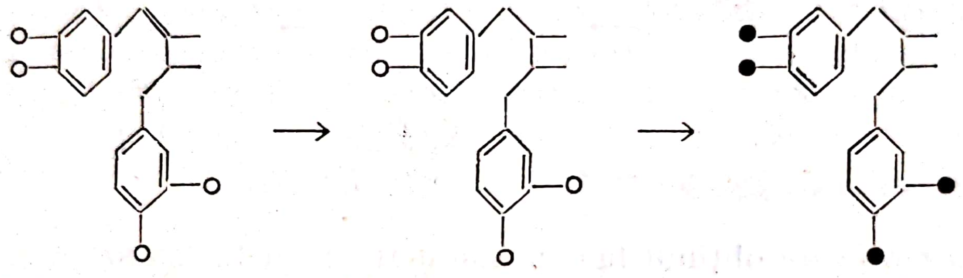
Alcool coniferilic Pinorezinol

Acestea şi alte condensări similare dovedesc că lignanii sînt de fapt produşi de dimerizare ai unor derivaţi fenil-propanici în sensul schemei arătate mai sus (H. Erdtman, 1933, 1939).

Lignanii sînt substanţe neantrenabile cu vapori de apă, solubile în eter, alcool, acetonă şi alţi solvenţi organici, puţin solubile în eter de petrol. Unii lignani formează săruri de sodiu şi de potasiu greu solubile în alcool, care servesc la izolarea lor. Lignanii pot fi identificaţi prin reacţia de culoare verde pe care o dau cu $FeCl_3$.

Majoritatea lignanilor sînt substanţe optic active. Ei prezintă spectre puţin caracteristice în UV şi mai caracteristice în IR.

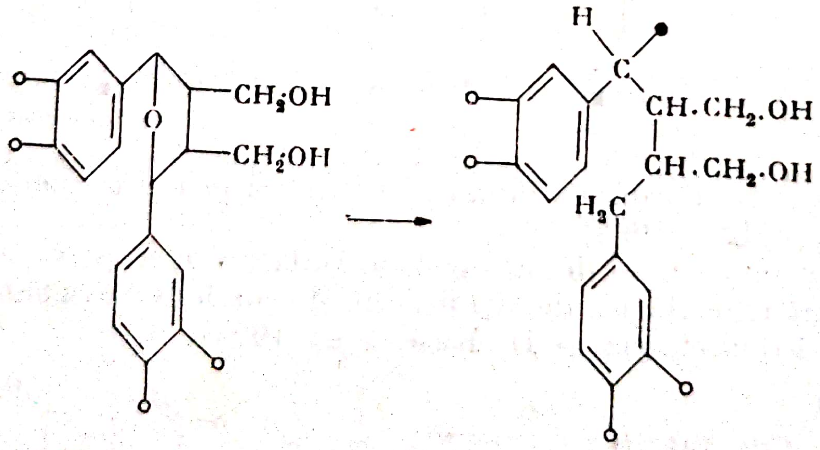
Unul din lignanii mai de mult cunoscuţi şi mai bine studiaţi este acidul guajaretic din răşina de guajac. Prin hidrogenarea acidului guajaretic dimetilat se obţine acidul dihidroguajaretic dimetilat, care trece prin demetilare cu HJ în acid nordihidro-guajaretic (G. Schroeter, 1918)



Acid guajaretic dimetilat   Acid dihidro-guajaretic dimetilat   Acid nordihidroguajaretic

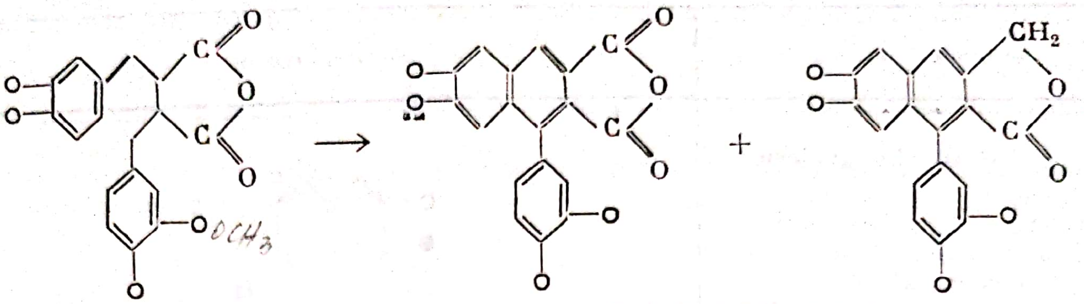
Acidul dihidro-guajaretic inactiv însoţeşte în cantitate mică acidul guajaretic optic activ în răşina de guajac (R. Haworth şi colab., 1934). Acidul nordihidro-guajaretic sublimează la 290—320°C descompunîndu-se totodată parţial cu formare de catechină (C. Waller şi O. Gisvold, 1945).

Prin hidrogenarea catalitică a olivilului dimetilat se obţine un di-3,4-dimetoxifenil-triol (R. Haworth şi D. Woodcock, 1951)



Olivil dimetilat   Di-3,4-dimetoxifenil-triol

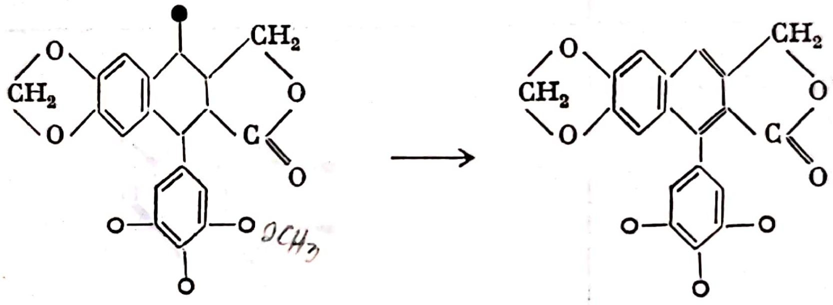
Mulţi lignani trec prin dehidrogenare în derivaţi ai fenilnaftalinei. Astfel prin încălzirea derivatului metilat al matairezinolului cu tetraacetat de plumb în soluție acetică se obțin în amestec doi derivați izomeri ai fenilnaftalinei



Matairezinol dimetilat

Derivați ai fenilnaftalinei

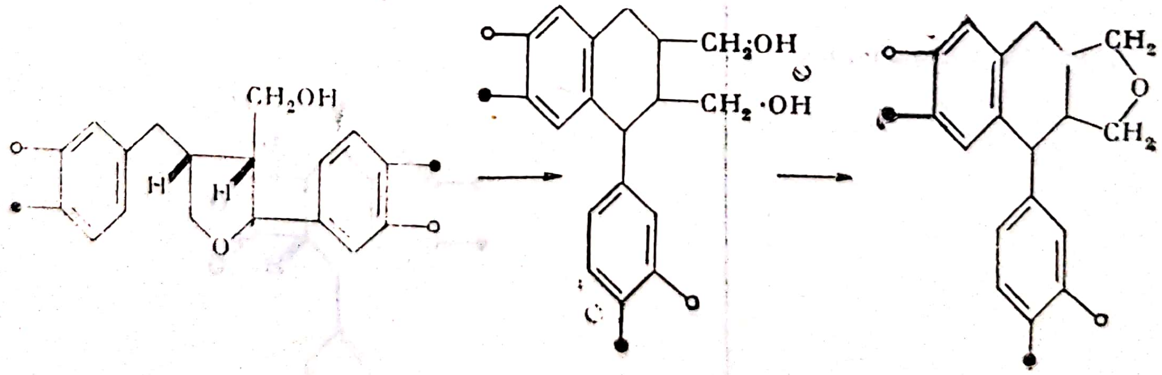
În mod analog dehidrogenarea podofilotoxinei cu paladiu duce la un derivat al fenilnaftalinei (E. Späth și colab., 1932)



Podofilotoxină

Derivat fenilnaftalinic

Sub acțiunea alcaliilor și a acizilor lignanii se izomerizează ușor, ceea ce cauzează unele dificultăți în cercetările asupra structurii lor. De exemplu laricirezinolul se izomerizează la fierbere cu acid formic diluat în izolaricirezinol; acesta trece prin tratare cu o soluție metanolică de HCl în anhidroizolaricirezinol



Laricirezinol

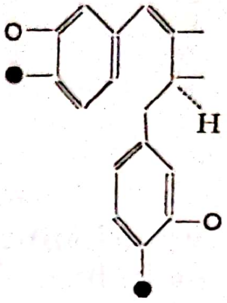
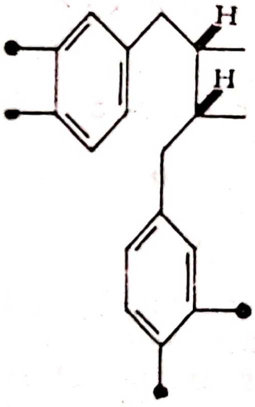
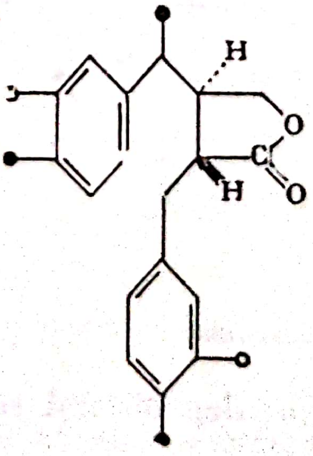
Izolaricirezinol

Anhidroizolaricirezinol

În mod analog olivilul se izomerizează în izoolivil (formule, vezi tabela 43).

Tabela

Lignani din rășini și

Denumirea substanței	Formula chimică
Acid (—)-guajaretic (guajacic)	
Acid nordihidroguajaretic (forma mezo)	
(—)-Alo-hidroxi-matairezinol	

43

alte surse vegetale

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 99–100 °C $[\alpha]_D$ –94° (etanol)	răşina de guajac din *Guajacum officinalis*	H. Hlasiwetz (1859) ; G. Schroeter şi colab. (1918) ; R. Haworth şi colab. (1934) ; A. W. Schrecker şi J. L. Hartwell (1956, 1957) ; B. Carnmaeno (1956, 1960)
p.t. 184–185 °C	arbustul *Larrea divaricata, cuneifolia* şi *mitida*	C. Waller şi O. Gisvold (1945) ; E. Ruth (1946) ; E. A. Laban (1953) ; K. Freudenberg şi K. Weinges (1961)
p.t. 147–148 °C $[\alpha]_D$ –9,8° (tetrahidrofuran)	*Picea excelsa*	K. Freudenberg şi L. Knof (1957) ; K. Freudenberg şi K. Weiges (1961)

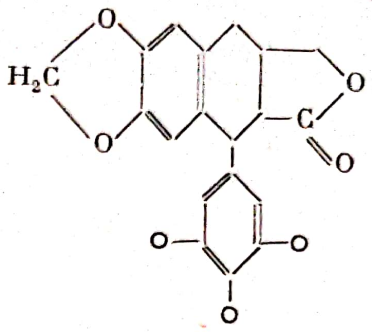
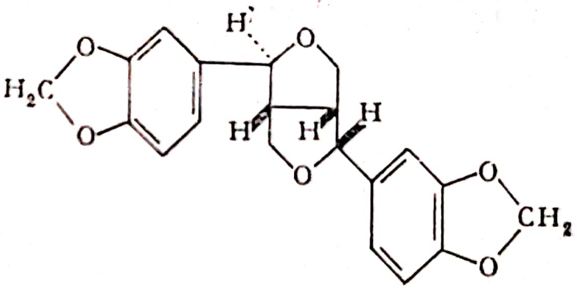
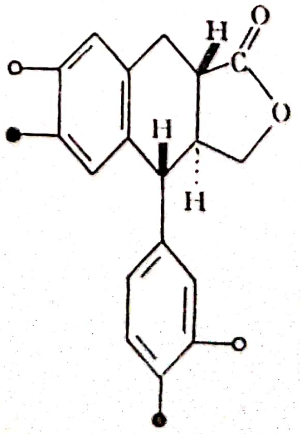
Denumirea substanţei	Formula chimică
Antricină (identic cu hernandionă)	
(−)-Asarinină (Episesamină)	
Cicutină	$C_{22}H_{22}O_7$ (probabil desoxipodofilotoxină parţial epimerizată)
(−)-Conidendrină (α) (Tsugarezinol, Tsugalactonă)	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
prisme (alcool) p.t. 168–174 °C $[\alpha]_D$ −142,5° (piridină)	rădăcinile de *Anthriscus silvestris* și semințele de *Hernandia ovigera* și *peltata*, rășina de *Podophyllum peltatum*	T. Nogushi și K. Hawanami (1940); C. Hata (1942); J. L. Hartwell și colab. (1952) 1954); H. Kofod și Ch. Jorgensen (1955)
prisme (metanol) p.t. 122–123 °C $[\alpha]_D$ −119° (cloroform) −113° (acetonă)	lemnul de *Asarum blumei* și *sieboldii* și de *Xanthoxylum carolinianum*, *Acronichia muelleri*	T. Kaku și colab. (1936); T. Chou și T. Chu (1935); Huang-Minlon (1937); H. Dieterle și K. Schwengler (1939); F. B. La Forge și colab. (1942); J. B. Davenport și M. D. Sutherland (1955)
p.f. 168–172 °C	rizomi de *Cicuta maculata*	L. Marion (1942); J. Hartwell și colab. (1953)
prisme (etanol) p.t. 255–256 °C $[\alpha]_D$ − 55° (acetonă)	lemnul de *Picea abies*, *Podocarpus spicatus*, *Tsuga heterophylla*	B. Holmberg (1920/21); H. Emde și H. Schartner (1934/ /35); H. Erdtman (1944); F. Brauns (1945); J. Pearl (1945); A. W. Schrecker și J. L. Hartwell (1955)

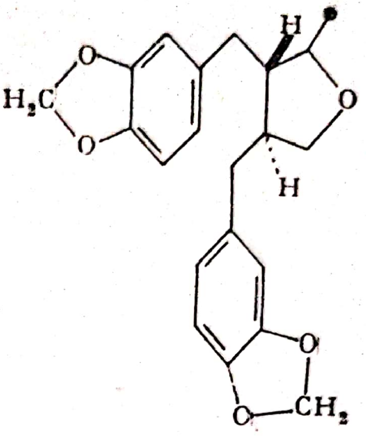
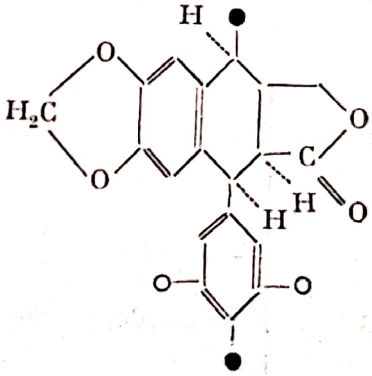
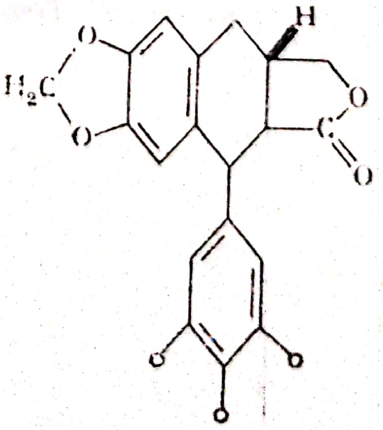
Denumirea substanței	Formula chimică
(–)-Cubebină	
(–)-Demetil-podofilotoxină	
Desoxi-podofilotoxină (Silicicolină)	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
ace (metanol) p.t. 132°C $[\alpha]_D$ −45,5° (cloroform)	fructele necoapte de *Piper cubeba*	E. Mameli (1907–1935); T. Ishiguro (1936); L. Bert (1941)
p.t. 250–251 °C $[\alpha]_D$ −130° (cloroform)	*Podophyllum emodi*	M. Nadkarni și colab. (1953)
p.t. 171–172 °C $[\alpha]_D$ −119° (cloroform) −196° (piridină)	ace de *Juniperus silicicola*, podofilină (rășina de *Podophyllum peltatum*)	J. Hartwell și colab. (1952); H. Kofod și C. Jorgensen (1955); M. Kuhn și A. v. Wartburg (1963)

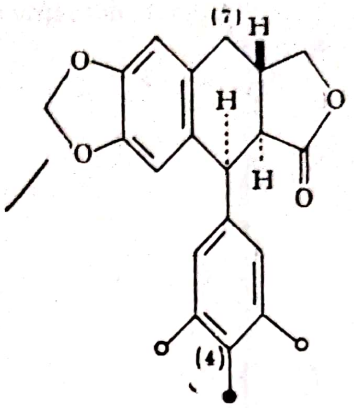
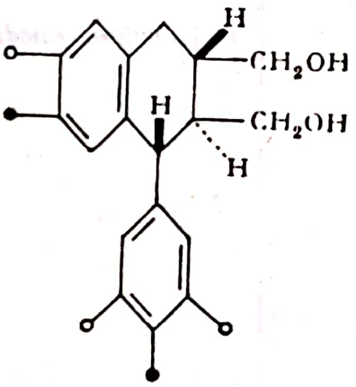
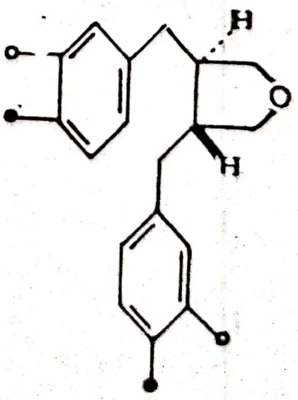
Denumirea substanţei	Formula chimică
4-Dimetil-7-dehidroxi-podofilotoxină	
(+)-Dimetoxi-izolariciirezinol ((+)-Lionirezinol)	
(–)-Divanilil-tetrahidrofuran	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 244–248°C $[\alpha]_D$ −128° (cloroform)	rădăcinile de *Polygala paenea*	J. Polonsky şi colab. (1962)
p.t.165–170 °C $[\alpha]_D^{25}$ +52° (acetonă)	frunzele de *Lyonia ovalifolia*	K. Freudenberg şi K. Weinges (1959); N. Yasue şi Y. Kato (1960)
p.t. 116–117 °C $[\alpha]_D$ −52,2°	*Picea excelsa*	R. D. Haworth şi D. Woodcock (1939); K. Freudenberg şi L. Knof (1957)

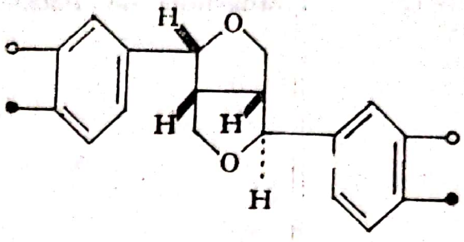
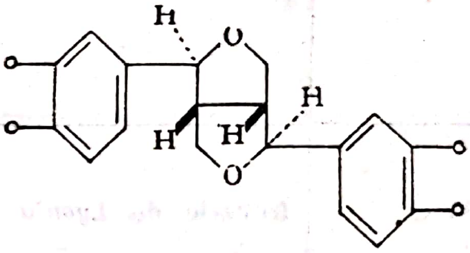
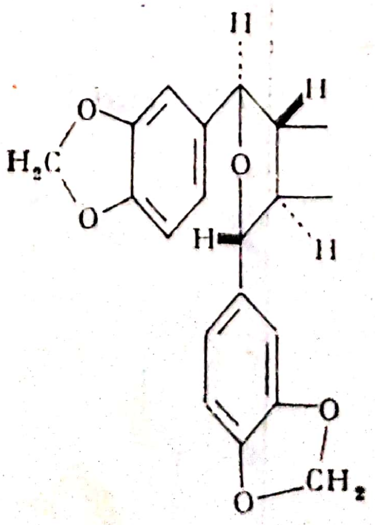
Denumirea substanței	Formula chimică
Epipinorezinol (+) și (−)	
Eudesmină (−) și (+)	 (−) (+)
Fagarol (±Sesamină)	vezi mai jos sesamina
(−)-Galbacină	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 137–138 °C $[\alpha]_D + 130°$ (acetonă)	rășini de *Pinus* sp.	K. Freudenberg și G. S. Sidhu (1961)
prisme p.t. 107–108 °C $[\alpha]_D - 64°$ (cloroform) $-92°$ (benzen) $-74°$ (ac.acetic)	(–) rășini de exsudație din *Eucalyptus hemiphloia* și alte specii	J. Maiden și H. Smith (1895); H. Erdtman (1935)
p.t. 107–108 °C $[\alpha]_D + 65°$ (cloroform)	(+) *Humbertia Madagascariensis*	E. Dryseleus și B. Lindberg (1956); G. Combes și colab. (1959)
p.t. 127–128 °C $[\alpha]_D \pm 0°$	scoarța rădăcinilor și trunchiului de *Fogara xanthoxyloides* și *viridis*	P. Glacosa și colab. (1887–1889); H. Priéss (1911); M. Paris și H. M. Mignon (1947/48); B. Carnmalm și H. Erdtman (1955)
cristale (etanol) p.t. 116 °C $[\alpha]_D^{20}$ 114° (cloroform)	scoarță de *Himantandra* dif. specii	G. K. Hughes și E. Ritchie (1954); A. J. Birch și colab. (1958); K. Freudenberg și G. S. Sidhu (1960)

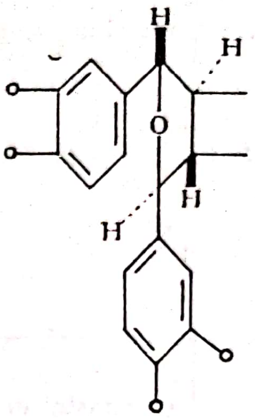
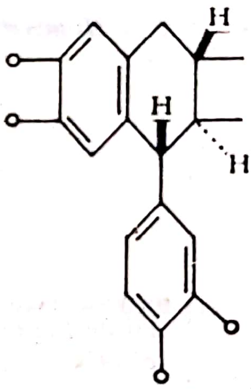
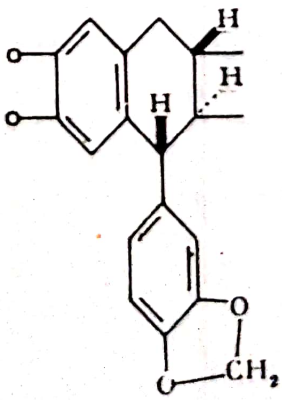
Denumirea substanței	Formula chimică
(–)-Galbelgină	
(–)-Galbulină	
(–)-Galcatină	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 138 °C $[\alpha]_D$ — 102°	scoarța de *Himantandra belgraveana*	G. K. Hughes și E. Ritchie (1954); K. Freudenberg și G. S. Sidhu (1960)
cristale (metanol) p.t. 135 °C $[\alpha]_D^{20}$ — 8° (cloroform)	scoarță de *Himantandra* dif. specii	G. K. Hughes și E. Ritchie (1954); A. Carnmalm (1954); A. W. Schrecker și J. L. Hartwell (1955); A. J. Birch și colab. (1958)
cristale (metanol) p.t. 117–118 °C $[\alpha]_D^{20}$ — 8,8° (cloroform)	scoarță de *Himantandra* dif. specii	G. K. Hughes și E. Ritchie (1954); A. W. Schrecker și J. L. Hartwell (1955); S. M. Adjangba și D. Billet (1962)

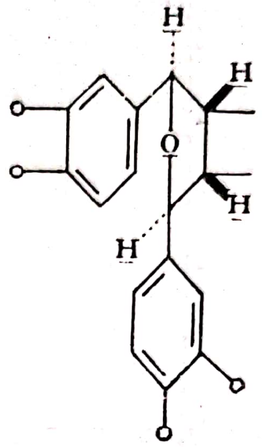
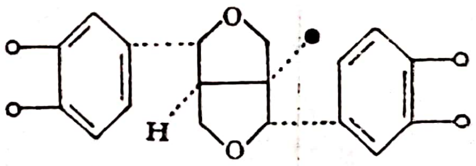
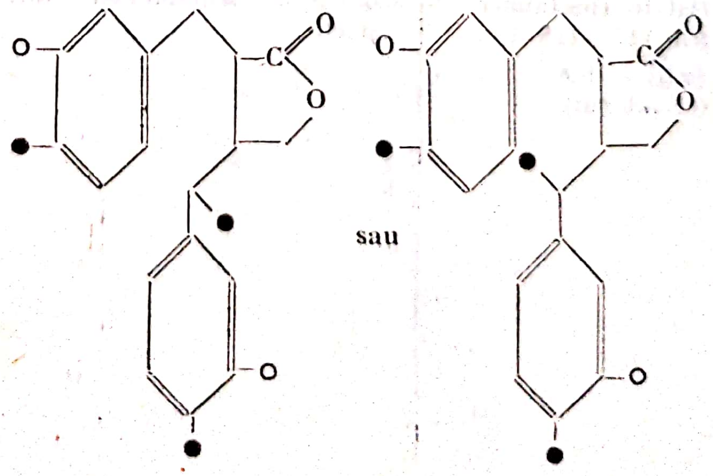
Denumirea substanței	Formula chimică
Galgravină	
Gmelinol	
(−)-Hidroximatairezinol	 O C O O sau O C O O

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
cristale (metanol) p.t. 121 °C	scoarță de *Himantandra* dif. specii	G. K. Hughes și E. Ritchie (1954); A. W. Schrecker și J. L. Hartwell (1955); S. M. Adjangba și D. Billet (1962) A. J. Birch și colab. (1958); J. G. Blears și R. D. Haworth (1958)
prisme (etanol) p.t. 124 °C $[\alpha]_D + 124$ ° (cloroform)	lemnul de *Gmelina leichtardtii*	H. Smith (1912); A. Birch și F. Lions (1938); G. Aulin-Erdtman și H. Erdtman (1944); A. Birch și colab. (1954); A. J. Birch și M. Smith (1964)
p.t. 126–127 °C (pentru comb. de adiție cu CH_3COOK)	*Picea excelsa*	K. Freudenberg și L. Knof (1957)

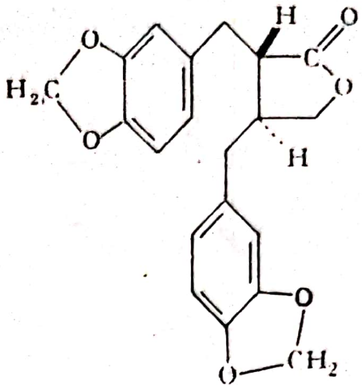
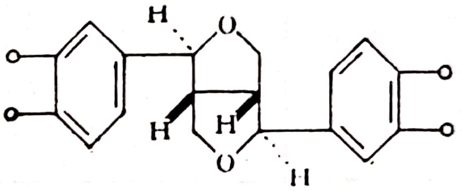
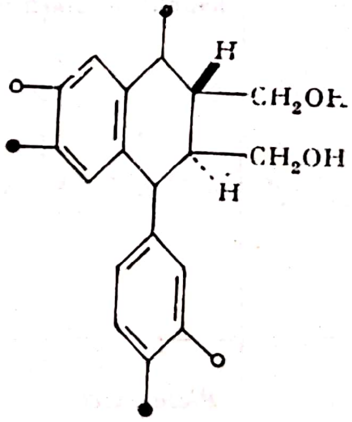
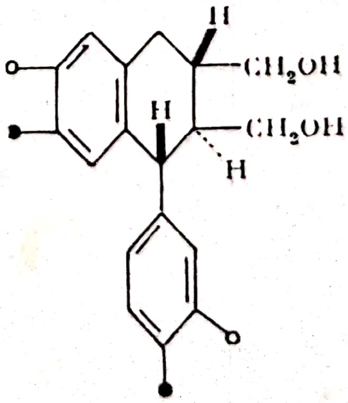
Denumirea substanţei	Formula chimică
(−)-Hinochinină	 H O C O O O H₂C O H O O CH₂
Humbertiol (eter dimetilic al pinorezinolului)	
(+)-Izoolivil	 H CH₂OH CH₂OH H
(+)-Izolariciresinol	 H CH₂OH H CH₂OH H

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 64–65 °C $[\alpha]_D -32°$ (etanol)	lemnul de *Chamaecyparis obtusa*	Y. Yoshiki şi T. Ishiguro (1933); R. D. Haworth şi colab. (1937/38, 1950)
p.t. 107–108 °C $[\alpha]_D^{19} +65°$ (cloroform)	lemnul de *Humbertia madagascariensis*	G. Combes şi colab. (1959)
p.t. 163–164 °C $[\alpha]_D +62°$ (etanol)	răşina de exsudaţie şi lemnul de *Olea Cunninghamii*	J. Briggs şi A. Frieberg (1937)
dimetileter p.t. 167–168 °C	răşina de *Larix decidua*	R. D. Haworth şi L. Wilson (1950); K. Weinges (1960)

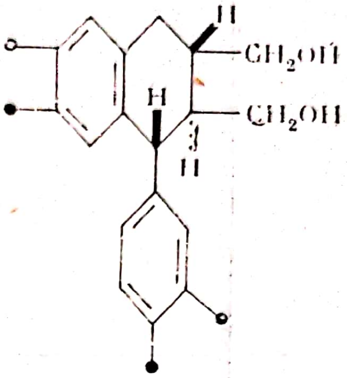
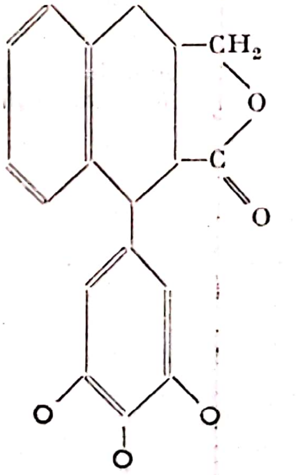
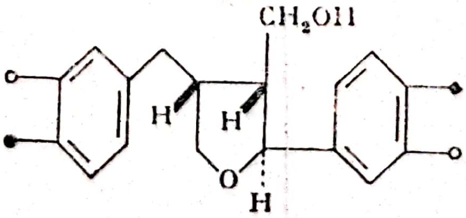
Denumirea substanței	Formula chimică
(+)-Izotaxirezinol	 H CH_2OH H CH_2OH H
Lactona acidului 1-(3, 4, 5-trimetoxifenil)-3-oximetil-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftalin-2-carboxilic	
(+)-Laricirezinol	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 169–171 °C $[\alpha]_D + 19°$ (cloroform)	lemnul de *Taxus baccata* și de *Olea cunninghamii*	L. H. Briggs și A. G. Frieberg (1937) ; F. King și colab. (1952)
	uleiul din semințele *Hernandia ovigera*	Ch. Hata (1947)
ace (metanol) p.t. 167–168 °C $[\alpha]_D + 26°$ (acetonă)	rășina de *Larix decidua*	M. Bamberger și A. Landsiedl (1897) ; R. Haworth și W. Kelly (1937) ; R. Haworth și D. Woodcock (1939) ; K. Weinges (1960)

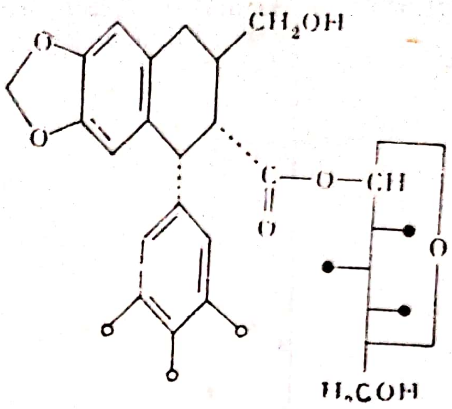
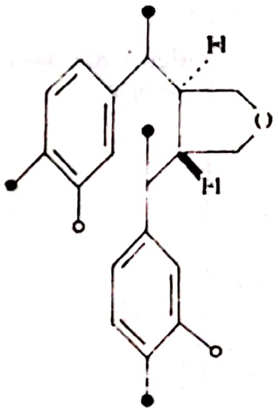
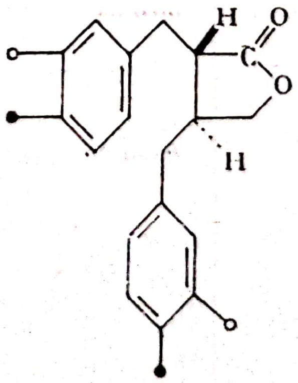
Denumirea substanței	Formula chimică
Lignan J (ester cu β-D-gluco-piranoză)	 CH₂OH C O CH O O O O H₂COH
(—)-Liovil	
(—)-Matairezinol	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 123—128 °C $[\alpha]_D^{20}$ —151,5° (metanol)	rădăcinile de *Podophyllum peltatum*	M. Kuhn şi A. v. Wartburg (1963)
p.t. 173,5—174,5°C $[\alpha]_D$ — 32,8° (metanol)	*Picea excelsa*	K. Freudenberg şi L. Knof (1957); K. Freudenberg şi K. Weinges (1959)
prisme (etanol) p.t. 119°C $[\alpha]_D$—49° (acetonă)	răşina din lemnul de *Podocarpus spicatus*	T. Easterfield şi J. Bee (1910); R. D. Haworth şi T. Richardson (1935); L. Briggs şi colab. (1935); R. D. Haworth şi colab. (1940, 1950)

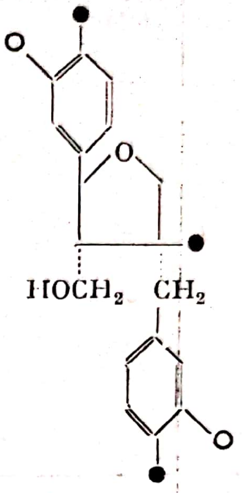
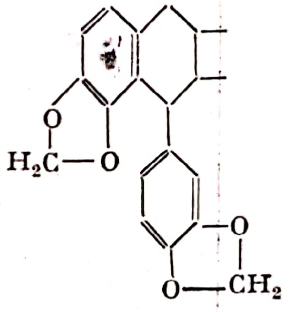
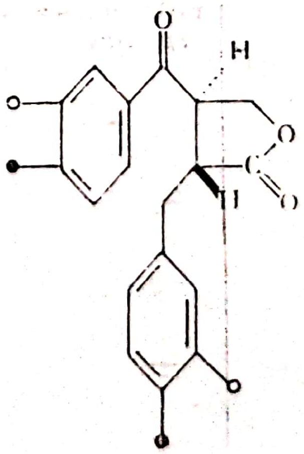
Denumirea substanței	Formula chimică
(−)-Olivil	
Otobaină	
(+)-Oxomatairezinol	

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
cristale (acetonă) p.t. 142,5°C (anh.) $\cdot H_2O$ 105°C $[\alpha]_D$ −127° (apă)	rășină de exsudație de *Olea europea*	Pelletier (1816); W. Körner și colab. (1882, 1903, 1911); B. Vanzetti și P. Dreyfuss (1934); K. Freudenberg și K. Weinges (1962); M. Smith (1963); D. C. Ayres și S. E. Mhasalkar (1964)
p.t. 137—138°C $[\alpha]_D$ — 40,5°	*Myristica otoba*	R. Stevenson (1962); N. S. Bhacca și R. Stevenson (1963)
p.t. 70—72°C $[\alpha]_D$ + 42,6° (tetrahidrofuran)	*Picea excelsa*	K. Freudenberg și L. Knof (1957)

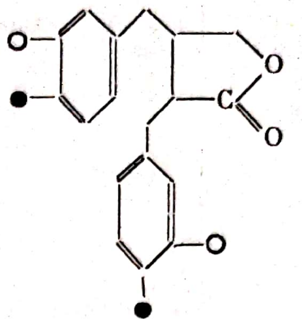
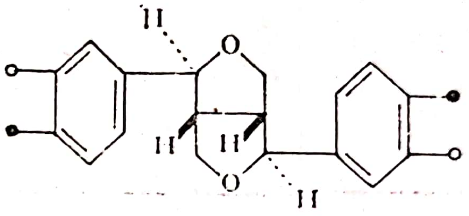
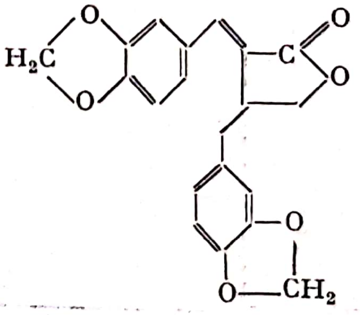
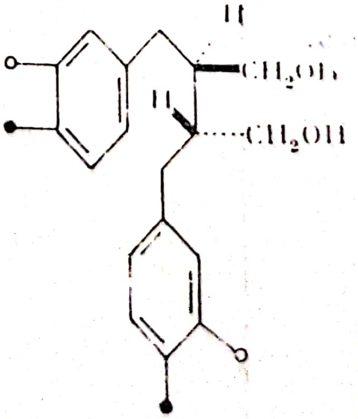
Denumirea substanței	Formula chimică
(−)-Pinopalustrină	
(+)-Pinorezinol	
(−)-Savinină	 O H$_2$C O O C O O CH$_2$
(−)-Seco-izolariciresinol	 H CH$_2$OH H CH$_2$OH

Tabela 43 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
	Pinus palustris	B. Carnmalm (1959)
prisme (etanol) p.t. 121–122 °C $[\alpha]_D + 84°$ (acetonă)	răşini de exsudaţie de *Pinus* şi *Abies* sp.	M. Bamberger şi A. Landsiedl (1897); H. Erdtman (1939); A. W. Schrecker şi J. L. Hartwell (1955); B. Carnmalm (1956, 1960); K. Freudenberg şi G. S. Sidhu (1960, 1961)
p.t. 146,4–148,4 °C $[\alpha]_D - 88°$ (cloroform)	acele de *Juniperus sabina*, frunze tinere de *Chamaecyparis obtusa*	J. Hartwell şi colab. (1953); M. Masumura şi F. S. Okumura (1955)
p.t. 112,5 – 113,5 °C $[\alpha]_D^{25} - 35,6°$	lemnul de *Podocarpus spicatus*, *Larix decidua*	L. H. Briggs şi colab. (1959); K. Freudenberg şi K. Weinges (1959); K. Weinges (1960)

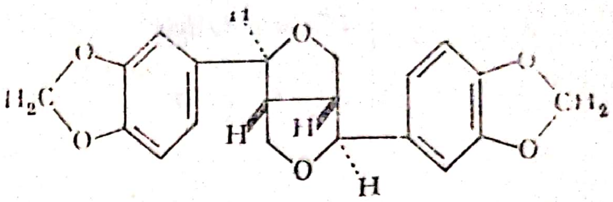
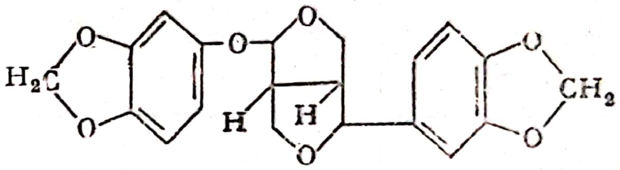
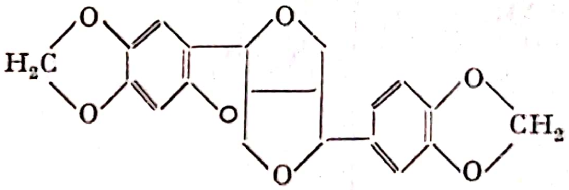
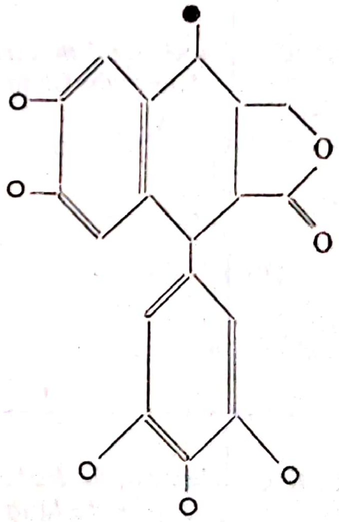
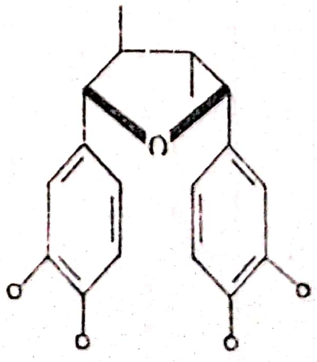
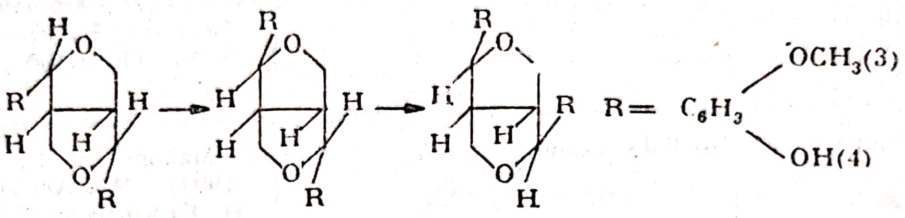
Denumirea substanței	Formula chimică
Sesamină (+) și (−)	
Sesamolină	
Sesangolină	
(−)-Sikkimotoxină	
Veraguensină	

Tabela 43 (continuare)

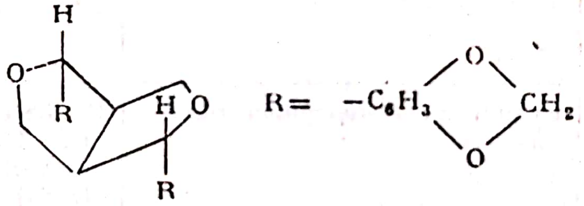
Constante fizice	Găsit în	Autori
(+) ace (etanol) p.t. 123–124 °C $[\alpha]_D$ +69° (cloroform) (–) prisme (etanol) p.t. 123–124 °C $[\alpha]_D$ –66° (cloroform)	(+) ulei de sesam (din seminţele de *Sesamum indicum*) (–) *Asarum sieboldii* var. *seoulenois*; *Faraga* sp., *Ocotea usambarensis*	Villaveccia şi Fabris (1893); H. Erdtman (1936); F. v. Bruchhausen şi H. Gerard (1939); T. Kaku şi H. Ri (1937); B. Carnmalm şi colab. (1955/56); K. Freudenberg şi G. S. Sidhu (1960, 1961)
foiţe (metanol) p.t. 94 °C $[\alpha]_D$ +220 ° (cloroform)	ulei de sesam	G. Malagini şi G. Armanni (1907); W. Adriani (1928); H. Erdtman şi Z. Pelchowicz (1955)
p.t. 87–88 °C	ulei din seminţele de *Sesamum angolense*	W. A. Jones şi colab. (1962)
p.t. 120 °C $[\alpha]_D$ –92° (etanol)	rizomii de *Podophyllum sikkimensis*	R. Chatterjee şi D. Dutta (1950); R. Chatterjee şi S. C. Chakravarti (1952); E. Schreier (1964)
p.t. 128–129 °C $[\alpha]_D^{25}$ +34,2°	*Ocotea veraguensis*	N. S. Crossley şi C. Djerassi (1962)

Unii lignani suferă în mediu acid izomerizări în urma unei inversiuni sterice la grupa $^{H}_{R}\!\!>\!C\!<$. Astfel asarina trece printr-o astfel de inversiune în sesamină (F. v. Bruchhausen şi H. Gerard, 1939, formule, vezi tabela 43), iar pinorezinolul poate forma o serie de izomeri (H. Erdtman, 1938 ; I. Gripenberg, 1948), care se pot reprezenta precum urmează



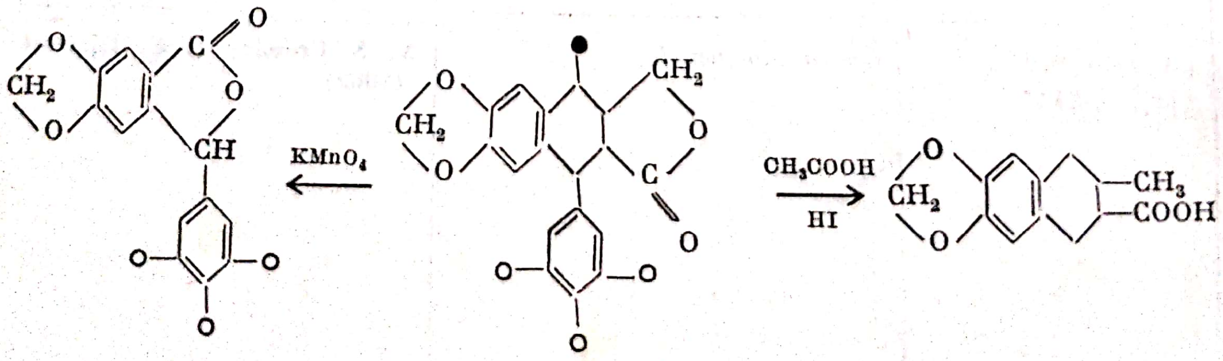
Pinorezinol

În cazul sesaminei a fost confirmată următoarea conformaţie la atomii de carbon care poartă grupările fenilice substituite (E. D. Becker, 1962)



În multe cazuri se realizează uşor transformări ale unor lignani în alţi lignani, de exemplu prin oxidarea olivilului cu nitrobenzen şi alcalii se obţin în amestec laricirezinol, pinorezinol, matairezinol, conidendrină, izoolivil şi vanilină (B. Leopold şi I. Malmström, 1951).

Prin fierberea podofilotoxinei cu acid acetic şi acid iodhidric se obţine acidul podofilomeronic, iar prin degradare oxidativă cu $KMnO_4$ rezultă o difenil-lactonă substituită



Lactonă

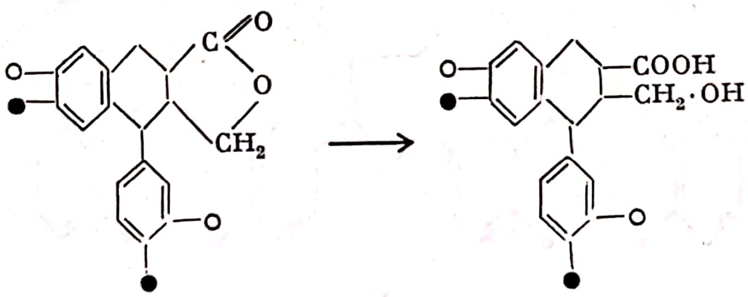
Podofilotoxină

Acid podofilomeronic

Structura podofilotoxinei a putut fi confirmată şi prin sinteză (W. J. Gensler şi Ch. D. Gatsonis, 1962).

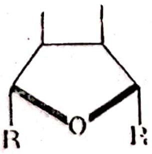
Podofilotoxina şi alţi lignani înrudiţi cu ea exercită acţiuni de distrugere a tumorilor. Asemenea acţiuni manifestă şi extractul numit podofilină, ce se obţine din *Podophyllum emodi*. Podofilina manifestă şi acţiune de stimulare a secreţiei biliare (acţiune colagogă) (J. Leiter şi colab., 1950, D. C. Ayres şi P. J. S. Pauwels, 1962).

Precum se vede din formula de mai sus, podofilotoxina conţine o grupare lactonică. Astfel de grupare prezintă şi alţi lignani. Prin hidroliza acestor lignani lactonici se obţin hidroxiacizii corespunzători; de exemplu hidroliza conidendrinei duce la un hidroxiacid, conform reacţiei

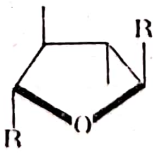


Conidendrină Hidroxiacid

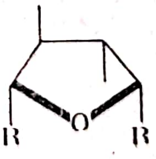
Din *Ocotea veraguensis* a fost izolat recent un lignan optic activ, numit **veraguensina**, izomer cu galgravina şi galbelgina care au fost găsite în *Himantandra belgraveana* (N. S. Crossley şi C. Djerassi, 1962). Cei trei lignani se pot reprezenta precum urmează



Galgravină



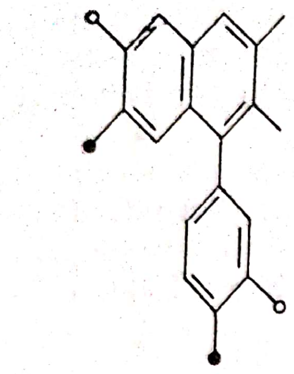
Galbelgină

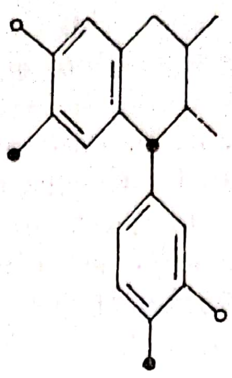


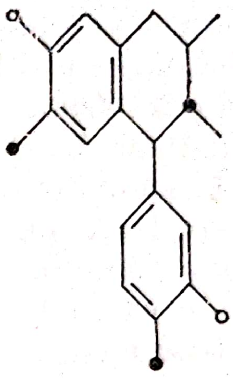
Veraguensină

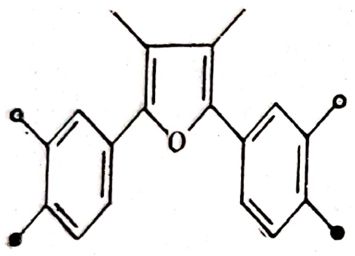
R = 3,4-dimetoxifenil

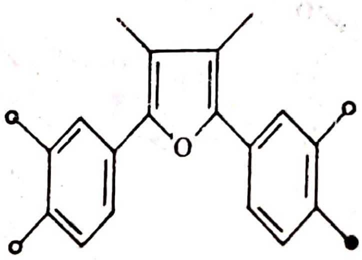
Cîteodată se găsesc într-o plantă un număr mai mare de lignani. Astfel din lemnul de *Guaiacum officinalis* au fost izolaţi recent următorii lignani: **acid guaiaretic** şi **acid dihidroguaiaretic**, ale căror formule au fost arătate mai sus, apoi **acid dehidroguaiaretic**, I, **izoguaiacină**, II, **guaiacină**, III, **furoguaiacină**, IV, **metilfuroguaiacină**, V, **tetrahidrofuroguaiacină A** și **B** (deosebire configurația la C_*), VI (F. E. King și J. G. Wilson, 1964)

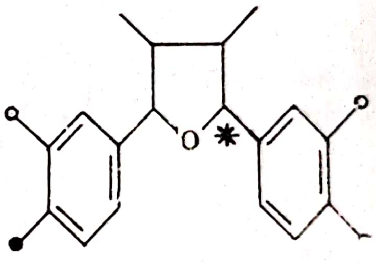

I


II

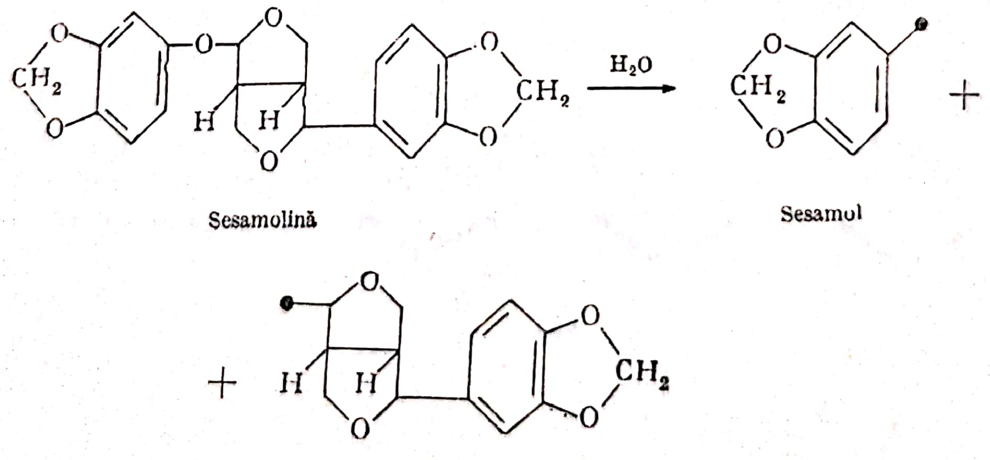

III


IV


V


VI

În uleiul de sesam (*Sesamum indicum*) se găsește în afară de lignanul sesamina încă o altă substanță îndeaproape înrudită cu lignanii, numită **sesamolină**, care prezintă structură eterică. Prin hidroliza sesamolinei se obțin doi alcooli, **sesamol** (v. p. 1354) și **samină** (H. Erdtman și Z. Pelchowitz, 1955)



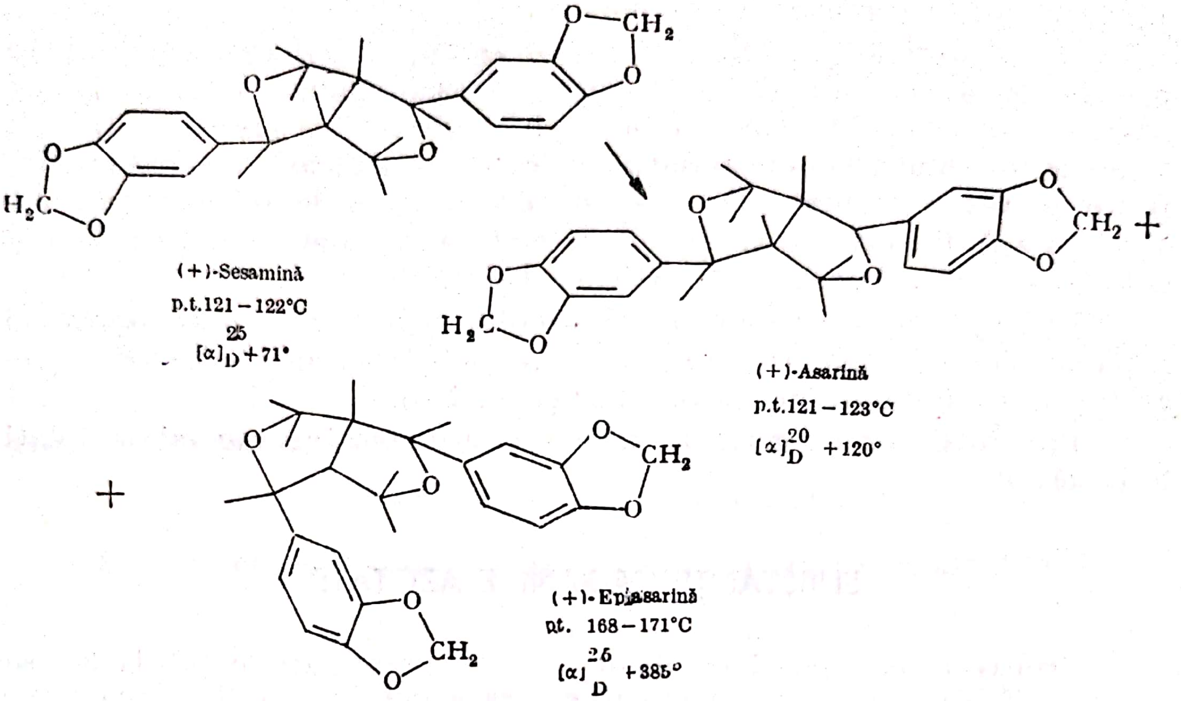
Sesamolină

Sesamol

Samină
(p.t.103°C ;$[\alpha]_D$ +100°(cloroform))

Configurația absolută a (+)-sesaminei a fost dedusă din reacția de transformare în (+)-asarină și (+)-epiasarină (K. Freudenberg și G. S.

Sidhu, 1960). Pinorezinolul are o configurație absolută analogă cu aceea a sesaminei



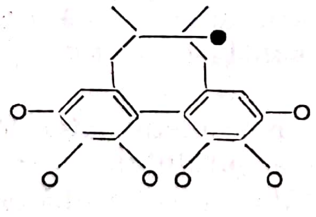
(+)-Sesamină
p.t. 121–122°C
$[\alpha]_D^{25}$ +71°

(+)-Asarină
p.t. 121–123°C
$[\alpha]_D^{20}$ +120°

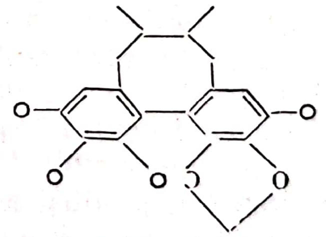
(+)-Epiasarină
p.t. 168–171°C
$[\alpha]_D^{25}$ +385°

Din uleiul semințelor de *Sesamum angolense* a fost izolată în afară de sesamolină o substanță înrudită cu aceasta, numită **sesangolină** (W. A. Jones și colab., 1962) (tabela 43).

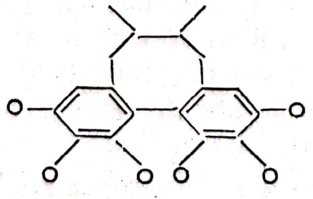
Au fost găsiți recent în semințele de *Schizandra chinensis* derivați ai dibenzociclooctadienei, ce pot fi considerați ca fiind lignani de un tip nou (N. K. Kotșetkov și colab., 1961; O. S. Chizhov și colab., 1962). Din această grupă de produși fac parte **schizandrina**, **γ-schizandrina**, **desoxischizandrina** și **schizandrolul**



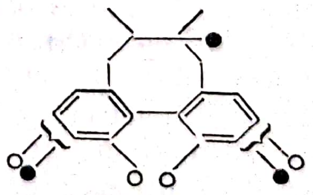
Schizandrină
p.t. 130°C; $[\alpha]_D$ +91,5°



γ-Schizandrină



Desoxischizandrină
p.t. 116–117°C, $[\alpha]_D$ +107°



Schizandrol

Schizandrina este transformată prin oxidare cu permanganat de potasiu în acid 4, 5, 6, 4′, 5′, 6′-hexametoxidifenic. Structura desoxischizandrinei a fost confirmată prin sinteză.

Din materiale vegetale lignanii se extrag cu solvenţi potriviţi, ca eter, alcool, acetonă etc. şi se purifică prin transformare în săruri, recristalizări sau alte metode uzuale de purificare. Adeseori se găsesc în organele vegetale mai mulţi lignani înrudiţi, în care caz separarea cromatografică poate da rezultate bune. De exemplu din scoarţa de *Himantandra* dif. specii, au fost izolaţi patru lignani: galbacina, galgravina, galbulina şi galcatina (G. K. Hughes şi E. Ritchie, 1954).

Unii lignani, ca arctigenina, filigenolul, peltatina, simplocosigenolul şi picropodofilina, care se găsesc în plante sub formă de glicozid sînt prezentaţi în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 785).

Principalii lignani găsiţi în răşini şi diferite ţesuturi vegetale sînt daţi în tabela 43.

SUBSTANŢE ORGANICE AZOTATE

Printre esterii găsiţi în uleiuri eterice, prezentaţi în tabela 31, se găsesc unii care conţin azot, cum sînt esterii acidului antranilic şi iodura de sinapină.

În afară de aceasta se găsesc în unele uleiuri eterice în cantitate mică şi alte substanţe organice cu azot (tabela 44).

Acidul cianhidric a fost identificat în multe uleiuri eterice, provenind în majoritatea cazurilor din glicozizi la construcţia cărora participă şi din care se eliberează prin hidroliză (p. 816).

În experienţe executate cu *Sorghum vulgare* s-a găsit că conţinutul în acid cianhidric este în funcţie de sursa de azot din sol, fiind maxim cînd sursa de azot este sulfatul de amoniu sau ureea (F. Massantini, 1961).

În anumite uleiuri eterice se găsesc cantităţi mici de nitrili, cum sînt cianura de alil, benzil şi fenilpropil.

Rareori şi în cantităţi mici apar în unele uleiuri eterice şi în diferite ţesuturi vegetale, pirolul şi unii derivaţi ai pirolului.

Indolul şi scatolul, produşi normali de degradare biochimică a triptofanului în tubul digestiv al animalelor superioare şi componenţi ai materiilor fecale, apar de asemenea în cantitate mică în unele uleiuri eterice. În cantitate mică indolul pare să se găsească îndeosebi în frunzele plantelor, constituind probabil o etapă în metabolismul tripofanului. Unii derivaţi ai indolului sînt substanţe de creştere (vol. I, p.708).

Interesantă este apariţia în uleiul eteric de *Ruta montana* a unei dioxime, heptan-3,4-dioxima, arătată în tabela 44.

1-Nitro-2-feniletanul găsit în ulei eteric de *Ocotea pretiosa* şi *Aniba canelilla* este descris în cadrul nitroderivaţilor vegetali.

SUBSTANȚE ORGANICE CU SULF

În unele uleiuri eterice se găsesc și compuși cu sulf. Dintre aceștia apar în cantitate mai mare substanțele numite senevoli. Prin senevoli se înțeleg esteri ai acidului izotiocianic, care corespund formulei generale $R-N=C=S$.

Mulți senevoli rezultă în urma hidrolizei unor glicozizi ca sinigrina, gluconapina, glucocheirolina, glucoerisolina etc. Aceștia se găsesc tratați la capitolul glicozizi (v. p.824). În multe cazuri nu se poate preciza dacă senevolul se găsește în uleiul eteric nativ și liber sau reprezintă un produs de hidroliză.

În cazuri rare se întîlnesc în plante esteri alchilici ai acidului tiocianic (rodanhidric), HSCN, corespunzători formulei generale $R-S-C\equiv N$, tiocianați, izomeri cu senevolii. Numeroși tiocianați de alchil se transformă prin încălzire în senevoli

$$R-S-C\equiv N \rightarrow R-N=C=S$$

Prin reducere tiocianații dau mercaptani și acid cianhidric

$$R-S-C\equiv N \xrightarrow{H_2} R-SH+HC\equiv N$$

Tot în cazuri izolate au fost găsiți în plante nitrili cu sulf și anume sulfoxid-nitrili.

În cantități mai mici se găsesc în unele uleiuri eterice și mercaptani, tioeteri, sulfuri, di-, tri- și chiar tetrasulfuri. Sulfurile și polisulfurile din uleiuri eterice sînt lichide antrenabile cu vapori de apă, de multe ori puțin stabile, cu miros penetrant, ce se pot identifica prin oxidare în sulfone sau prin produșii de adiție care se obțin cu săruri ale metalelor grele.

În cazuri rare se găsesc în unele uleiuri eterice mercaptani (tioalcooli), tioaldehide și alți derivați cu sulf.

Principalele combinații cu sulf care au fost găsite ca existînd în stare liberă în plante sînt prezentate în tabela 45. În cantități mai mari se găsesc sulfuri și senevoli în stare liberă și sub formă glicozidică îndeosebi în bulbii de usturoi și ceapă și în semințele de muștar și de alte *Cruciferae*, fiind principalele substanțe care determină gustul și mirosul caracteristic al acestor organe vegetale.

Conținutul în produși cu sulf ce apar liberi în diferitele organe vegetale variază de la urme pînă la 1–2% din materialul proaspăt.

În uleiuri eterice se găsesc de asemenea sulfuri și senevoli a căror structură nu este încă precizată.

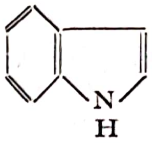
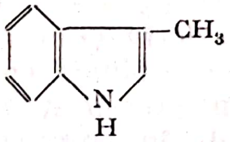
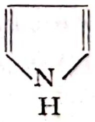
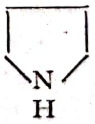
Tiofenacetilene din uleiuri eterice sînt tratate la derivații acetilenici (v. p. 1322).

Aminoacizii cu sulf și produșii lor de degradare enzimatică au fost descriși în capitolul asupra protidelor (vol. I, p. 234).

Substanțe cu sulf se mai găsesc printre vitamine și enzime (vol. I, p. 596). Uscarina, care conține un ciclu 1,3-tiazolic, este tratată la triterpenoide (v. p. 1736).

Tabela

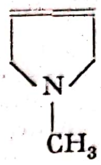
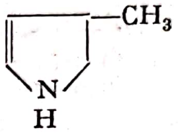
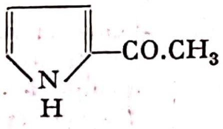
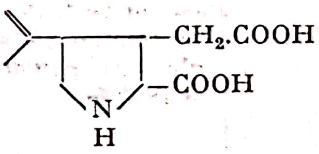
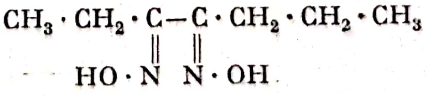
Principalele substanțe azotate

Denumirea substanței	Formula chimică
Acid cianhidric și nitrili Acid cianhidric	HCN
Cianură de alil	$CH_2 = CHCH_2CN$
Cianură de benzil	$C_6H_5CH_2CN$
Cianură de fenilpropil	$C_3H_5CH_2CH_2CH_2CN$
Indol și derivați Indol	
Scatol (β-Metilindol)	
Pirol și derivați Pirol	
Pirolidina	

44

din uleiuri eterice

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. −14,7 °C p.f. 25,7 °C d^{18} 0,6969	ulei de migdale amare, de *Prunus laurocerasus* şi numeroase alte plante	E. Gildemeister (1910)
$d^{17,5}$ 0,835	ulei de muştar	E. Gildemeister (1910)
p.f. 231—232 °C d^{18} 1,0146	ulei eteric de *Tropaeolum majus*, de *Lepidium sativum* şi de *Citrus bigaradia*	A. W. Hofmann (1874)
p.f. 261 °C	ulei eteric de *Nasturtium officinale*	A. W. Hofmann (1874)
p.t. 52 °C p.f. 253—254 °C	uleiuri eterice de *Rutaceae* şi alte familii, frunzele plantelor, mediile de cultură a bacteriilor *Treponema*	A. Hesse (1899, 1904); Ch. A. Herter (1909); M. Noureau şi N. Alanade (1955)
p.t. 95 °C p.f. 172—173 °C	lemnul de *Celtis reticulosa* şi de *Nectandra globosa*; ulei eteric de *Iris germanica, florentina* şi *pallida*	W. R. Dunstan (1889); Ch. A. Herter (1909); J. Sack (1911); G. Klein (1932)
p.f. 130—131 °C	ulei eteric din ramuri de lămîi şi portocali, frunze de *Lippia citriodora*	L. S. Glichitch şi J. R. Naves (1929); G. Igolen (1939)
p.f. 87—89,5 °C	frunzele de morcovi, *Papaver somniferum*	A. Pictet şi G. Court (1907); L. Reutter de Rosemont (1918)

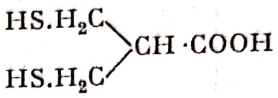
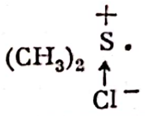
Denumirea substanței	Formula chimică
N-Metil-pirolină	
β-Metil-pirolină	
Pirol-α-metil-cetonă	
Acid cainic	
Oxime Heptan—3,4-dioximă	 $CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{HO\cdot N}{\Vert}}{C}-\underset{\underset{N\cdot OH}{\Vert}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$

(Tabela 44 (continuare))

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f. 79—80 °C	frunzele de tutun și de *Atropa belladonna*	A. Pictet și G. Court (1907); A. Goris și A. Larsonneau (1922)
clorhidrat cristalin $[\alpha]_D^{21}$ +2,77 (apă)	fructele de *Piper nigrum*	A. Pictet și G. Court (1907)
p.t. 90 °C	rădăcinile de *Valeriana officinalis*, ulei eteric din ceai de *Taivan*	E. Cionga (1935); R. Yamamoto și colab. (1941)
p.t. 251 °C (desc.)	algele *Digenea simplex agardh*	H. Watase și I. Nitta (1957)
p.t. 167,5—168 °C	ulei eteric de *Ruta montana*	A. St. Pfau (1939)

Tabela

c compuşi cu

Denumirea substanţei	Formula chimică
Mercaptani (tioalcooli) şi derivaţi Acid 2,2'-ditiol-izobutiric	 $(HS.H_2C)_2CH\cdot COOH$
Metil-mercaptan	$CH_3\cdot SH$
n-Propil-mercaptan	$CH_3(CH_2)_2\cdot SH$
Tioeteri şi sulfuri Ester metilic al acidului β-metiltiopropionic	$H_3C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOCH_3$
Metionol (γ-Metilmercapto-propanol)	$H_3C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$
Dimetil-β-propiotetină	 $(CH_3)_2\overset{+}{\underset{\overset{\uparrow}{Cl^-}}{S}}\cdot$
Sulfură de alil	$(CH_2{=}\,CH\cdot CH_2)_2S$
Sulfură de carbon	CS_2
Sulfură de metil	$(CH_3)_2S$
Sulfură de vinil	$(CH_2=CH)_2S$

45

sulf din uleiuri eterice (în ordine alfabetică)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 61–62°C	ulei eteric de *Asparagus officinalis*	E. F. Jansen (1948)
p.f. 5,8°C	în urme în ulei eteric din frunzele de *Lasianthus* dif. specii, rădăcini de *Raphanus sativus*, *Allium ursinum*, *Coprosma foetidissima*, *Brassica* sp., *Polysiphonia fastigiata*	N. Nakamura (1925); O. R. Koolhaas (1931); P. Haas (1935); M. D. Sutherland (1949); E. André (1950)
p.f. 67–68°C	ulei eteric de *Allium cepa*	F. Challenger și D. Greenwood (1949)
p.f.$_{11}$ 69°C	ulei eteric de *Ananas sativus*	A. J. Haagen-Smit și colab. (1945)
p.f.$_{23}$ 99–101°C	ulei eteric din maggiul japonez „shoyu"	S. Akabori și T. Kaneko (1936)
	algele marine verzi *Enteromorpha intestinalis*	F. Challenger și colab. (1957)
p.f. 140 °C d 0,887	ulei eteric de *Diplotaxis tenuifolia*, *Alliaria officinalis*, *Colchearia armoracia*, *Armoracia lapathifolia*	C. Hubatka (1843); Th. Wertheim (1844); Ch. Potticz (1922); A. Guillaume și A. Shajika (1952)
p.f. 46,25°C d$_0$ 1,292	ulei eteric din semințele de *Brassica niger*, *Schizophyllum lobatum* (ciupercă)	F. Czapek (1921); E. Gildemeister și F. Hoffmann (1956)
p.f. 37–38°C d$_{21}$ 0,846	ulei eteric de *Brassica juncea*, *Pelargonium* dif. specii, *Mentha piperita*	E. Gildemeister și F. Hoffmann (1956)
p.f. 101°C d 0,9125	ulei eteric de *Allium ursinum* și *sativum*	F. W. Semmler (1887); A. Zwergal (1953)

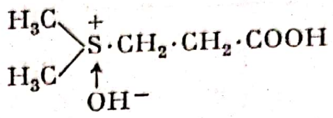
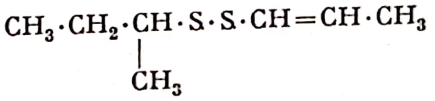
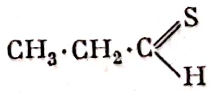
Denumirea substanței	Formula chimică
Hidroxid de β-carboxietil-sulfoniu	
Disulfuri și alte polisulfuri Disulfură de alil	$(CH_2{=}CH\cdot CH_2)_2S_2$
Disulfură de alil-propil	$CH_2{=}CH\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$
Disulfură de dimetil	$(CH_3)_2S_2$
Disulfură de izobutilpropenil	 $CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\cdot S\cdot S\cdot CH{=}CH\cdot CH_3$
Disulfură de butil-penten-(1)	$CH_3(CH_2)_3S\cdot S\cdot(CH_2)_3CH{=}CH_2$
Trisulfură de dialil	$(CH_2{=}CH\cdot CH_2)_2S_3$
Tetrasulfură de dialil	$(CH_2{=}CH\cdot CH_2)_2\cdot S_4$
Sulfone Dimetil-sulfonă	$(CH_3)_2\cdot SO_2$
Tioaldehide Tioaldehidă propionică	
Tiocianați și nitrili cu sulf Acid rodanhidric (tiocianic)	HSCN

Tabela 45 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.t. 134°C (desc.)	algele *Polysiphonia fastigiata, Enteromorpha intestinalis, Spongomorpha arcata*	F. Challenger și M. I. Simpson (1948); R. Bywood și colab. (1953/54)
p.f.$_{16}$ 78–80°C d_{15} 1,010 p.f.$_{16}$ 66–69°C d_{15} 1,0231	ulei eteric de *Allium sativum* și *cepa* și *Ferula foetida* (*Asa foetida*) (probabil produși secundari de transformare)	Th. Wertheim (1844/45); T. W. Semmler (1892)
p.f. 112°C	ulei de mentă și de geraniu	K. Paech și M. V. Tracey (1955)
p.f. 82–84°C $[\alpha]_D$ −17,62°	ulei eteric de *Ferula foetida* (*Asa foetida*)	F. W. Semmler (1891); C. Mannich și Ph. Fresenius (1936)
	ulei eteric din frunzele de *Agathosma apiculata* (30 %)	J. L. B. Smith și D. E. A. Rivett (1946)
p.f.$_{16}$ 112–122°C d_{15} 1,0845	ulei eteric de *Allium sativum*	F. W. Semmler (1892)
p.f.$_{16}$ 122°C	ulei eteric de *Allium sativum*	F. W. Semmler (1892); M. L. Selker (1948)
p.t. 108°C	*Equisetum* sp., *Cladonia diformis* (lichen)	P. Karrer și colab. (1949); T. Bruun și N. A. Sörensen (1954)
se polimerizează ușor	ulei eteric de *Allium cepa*	E. F. Kohmann (1947)
p.t. – 110°C	semințele de *Allium cepa*, semințe de *Cruciferae*, *Umbelliferae* și cîteva plante din alte familii	E. Pollacci (1904); W. D. Kooper (1910); S. Dezani (1921); K. Gemeinhardt (1939)

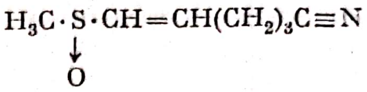
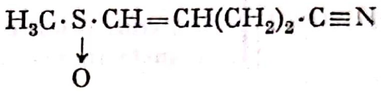
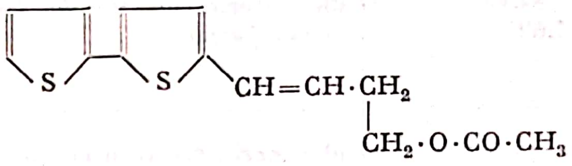
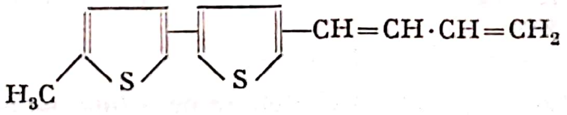
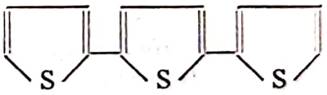
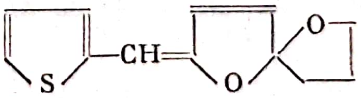
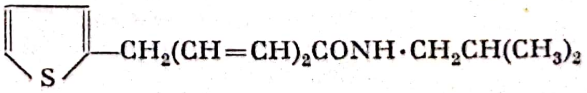
Denumirea substanței	Formula chimică
n-Butil-tiocianat	$CH_3(CH_2)_3SC\equiv N$
Nitril de 5-metil-sulfoxid-amilen-(4)	 $H_3C\cdot\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}\cdot CH=CH(CH_2)_3C\equiv N$
Nitril de 4-metil-sulfoxid-buten-(3)	 $H_3C\cdot\underset{\overset{\downarrow}{O}}{S}\cdot CH=CH(CH_2)_2\cdot C\equiv N$
Compuşi heterociclici cu sulf Bistienil-derivat	 S S CH=CH·CH₂ CH₂·O·CO·CH₃
5-Metil-5′-buta-1,3--dienil-2,2′-ditienil	 H₃C S S CH=CH·CH=CH₂
α-Tertienil	
Derivat tiofenic	
5-Tienil-(2)-pentadien-(1,3)-carboxi-(1)-izobutil-amidă	 S CH₂(CH=CH)₂CONH·CH₂CH(CH₃)₂

Tabela 45 (continuare)

Constante fizice	Găsit în	Autori
p.f.$_{743}$ 184,5–185,5°C	rădăcinile de *Cochlearia armoracia*	S. Blumenthal (1937)
	ulei eteric de *Brassica oleracea* var. *gongylodes*	A. Zwergal (1951)
p.f.$_{0,001}$ 120°C $[\alpha]_D^{13}$ –196° (etanol)	seminţele de *Raphanus sativus* var. *alba* (probabil secundar din glicozid)	H. Schimd şi P. Karrer (1948)
ulei	ulei eteric de *Tageles erectus* şi *patulus*	F. Bohlmann şi colab. (1962)
p.t. 42 °C	ulei eteric de *Bidens radiata* şi *ferulaefolia* (rădăcini)	S. L. Jensen şi N. A. Sörensen (1961)
p.t. 94–95,5°C	ulei eteric de *Tageles erecta*, var. *lemon*	L. Zechmeister şi I. W. Sease (1947)
p.f.$_{0,001}$ 90–95°C	*Artemisia ludoviciana*	F. Bohlmann şi colab. (1962)
p.t. 105°C	*Crysantemum frutescens*	E. Winterfeldt (1963)

DIFERITE ULEIURI ETERICE ŞI RĂŞINI

Deoarece numeroase uleiuri eterice şi răşini extrase din plante găsesc aplicaţii practice şi sînt de multe ori cunoscute sub denumiri speciale, în tabelele 46 şi 47 sînt înscrise principalele uleiuri eterice, răşini, balsamuri şi copali, cu indicaţii asupra plantelor din care se extrag sau din care provin, cîteva constante fizice şi chimice, cît şi principalii lor componenţi.

PRINCIPII DE IZOLARE ŞI DETERMINARE A ULEIURILOR ETERICE, RĂŞINILOR ŞI COMPONENŢILOR LOR

Uleiurile eterice se obţin de obicei din materialul vegetal proaspăt şi mai rar din material uscat la aer, mărunţit, prin antrenare cu vapori de apă sau prin extragere cu solvenţi volatili sau nevolatili. În anumite cazuri se aplică şi metoda extragerii prin presare. Extragerea cu solvenţi se aplică în general atunci cînd conţinutul în ulei eteric al materialului vegetal este mic sau cînd uleiurile eterice sînt uşor alterabile. Metoda prin presare este folosită în primul rînd la obţinerea uleiurilor eterice din cojile fructelor de *Citrus*.

Pentru a obţine uleiuri eterice cu miros plăcut, îndeosebi din flori, se utilizează de multe ori metoda numită „enfleurage". Aceasta constă, în principiu, în obţinerea la rece a unei solviri a uleiului eteric în grăsime purificată şi extragerea acesteia cu un solvent volatil — de obicei alcool.

Identificarea şi controlul purităţii uleiurilor eterice se fac cu ajutorul constantelor fizice şi chimice indicate în tabela 47.

Răşinile se obţin de cele mai multe ori prin rănirea scoarţei plantei şi colectarea răşinii secretate. Mai rar se extrag răşinile cu solvenţi sau prin fierbere cu apă şi în unele cazuri prin încălzirea uscată a materialului vegetal.

Răşinile se pot separa parţial, dar nu complet, de uleiurile eterice însoţitoare prin uscare sau distilare.

Identificarea şi caracterizarea răşinilor se face ca şi în cazul uleiurilor eterice cu ajutorul constantelor fizice şi chimice date în tabela 47.

Separarea diferiţilor componenţi ai uleiurilor eterice şi răşinilor se face prin metode adecvate fiecărei grupe de substanţe. După proprietăţile lor fizice şi chimice caracteristice se aplică distilări şi cristalizări fracţionate, precipitări cu reactivi caracteristici, transformări în derivaţi bine cristalizaţi şi separări cromatografice.

Identificarea şi dozarea diferitelor substanţe componente, cum sînt hidrocarburile, alcolii, fenolii, aldehidele, cetonele, acizii etc., inclusiv terpenii şi terpenoidele, se face după metodele obişnuite ale chimiei organice. Unele reacţii şi comportări specifice ale diferitelor substanţe sau grupe de substanţe au fost arătate în paragrafele precedente la descrierea lor. În aproape toate cazurile sînt folosite din ce în ce mai mult metodele cromatografice de separare şi dozare. De exemplu pentru aldehidele şi cetonele alifatice inferioare a fost propusă mai recent separarea cromatografică pe hîrtie a 2,4-dinitrofenil-hidrazonelor corespunzătoare (G. E. Zaikov, 1960).

Pentru determinarea calitativă și cantitativă a componenților uleiurilor eterice s-a făcut în general uz de următoarele metode cromatografice: cromatografia pe hîrtie (K. E. Schulte și C. B. Storp, 1956—1961; A. Castiglioni și R. Pilleri, 1960; L. Hörhammer și colab., 1959, 1963), cromatografia în fază gazoasă (D. H. Desty, 1958; A. Liberti și G. P. Cartoni, 1958; Y. R. Naves și P. Tullio, 1960) și cromatografia în strat subțire (E Stahl, 1956—1961; G. Pastuska, 1961/62; K. Kratzl 1961; S. Hermanek, 1961; R. Tschesche și colab. 1961; etc.)

Numeroși compuși din uleiurile eterice pot fi identificați prin spectrele în IR (G. V. Pigulevski și A. T. Riskalciuk, 1961).

RĂSFÎNDIREA ULEIURILOR ETERICE ȘI RĂȘINILOR

Uleiurile eterice se găsesc în aproape toate organele vegetale, mai ales în flori, frunze și fructe și mai puțin în rădăcini, părțile lemnoase și scoarță. Ele apar sub formă de emulsii în sucuri sau localizate în canale sau pungi intercelulare.

Familiile de plante mai bogate în uleiuri eterice sînt *Pinaceele*, *Labiatele*, *Mirtaceele*, *Rutaceele* și *Umbelliferele*. Se observă că în unele familii de plante predomină uleiuri eterice bogate în terpenoide aciclice, iar în altele, uleiuri eterice cu conținut ridicat în terpenoide ciclice (A. V. Blagovescenschi, 1925).

Compoziția chimică a uleiului eteric din diferitele organe ale aceleiași plante este de obicei apropiată, dar nu identică. Numai în cazuri rare se constată deosebiri mai mari. Astfel în cazul plantei *Cinnamomum ceylanicum* se constată că uleiul eteric din frunze este bogat în eugenol, din scoarță în aldehidă cinamică și din rădăcini în camfor.

Ca și în cazul altor grupe de substanțe se constată variații în compoziția chimică a uleiurilor eterice în funcție de climă, anotimp și sol.

Rășinile se găsesc de obicei depozitate în anumite canale, numite canale rezinifere, ce pot fi longitudinale sau transversale, primele fiind de dimensiuni mai mari decît cele din urmă. Prin canalele transversale rășinile pot fi secretate de către plantă. În multe cazuri se constată că în urma rănirii plantei cantitatea de rășini sporește sau mai rar determină chiar formarea rășinii. În aceste cazuri se vorbește de „rășini patogene" spre deosebire de cele obișnuite „fiziologice".

UTILIZĂRI PRACTICE

Uleiurile eterice sînt folosite pe scară mare la condimentarea alimentelor, în care scop ele nu se izolează de obicei din organele vegetale, ci acestea sînt folosite ca atare în stare fin divizată. În industria alimentară uleiuri eterice extrase din plante se utilizează la prepararea unor băuturi alcoolice și a produselor zaharoase.

Tabela

Originea, caracteristicile şi principalele

Ulei de	Plante din care se izolează	d_{15}	n_D^{20}
1	2	3	4
Anason	fructe de *Pimpinella anisum*	0,980 —0,990	1,557 —1,559
Anetum	fructe de *Anethum graveolens*	0,895 —0,915	1,484—1,490
Angelica	rădăcini de *Archangelica officinalis*	0,853 —0,918	1,477—1,488
Arnica	flori de *Arnica montana*	0,8905—0,9029	
Basilicum	frunze de *Ocinum basilicum*	0,900 —0,930	1,481 —1,495
Bergamot	coaja fructelor coapte de *Citrus bergamia* şi *aurantium*	0,881 —0,886	1,464 —1,468
Calamus	rădăcini de *Acorus calamus*	0,959 —0,970	1,5028—1,5078
Cananga (ylang-ylang)	flori de *Cananga odorata, Anona*		
Cardamom	fructe de *Eletaria cardamomum*	0,923 —0,944	1,462 —1,467
Chimen	fruct de *Carum carvi*	0,907 —0,918	1,484 —1,488
Chimion	fructe de *Cuminum cyminum*	0,90 —0,93	1,494 —1,507
Citronel	iarba *Cymbopogon nardus*	0,900 —0,920	1,479 —1,494
Cognac	drojdie de vin	0,872 —0,890	1,427 —1,432
Coriandru	fructe de *Coriandrum sativum*	0,870 —0,883	1,463 —1,476
Cubeba	fructe de *Piper cubeba*	0,915 —0,930	1,4938—1,4958

16

componente ale unor uleiuri esterice

$[\alpha]_D$	Indice de aciditate	Indice de ester	Principalele componente
5	6	7	8
— 1° 50′			anetol (80—90 %), metilchavicol, cetonă anisică, aldehidă acetică
+70°...+82°			carvon, (+)-limonen, felandren, parafine
+16°...+41°	3,8	12—40	felandren, esteri ai acidului valerianic
	63—127	23—32	acid lauric și palmitic, parafine
— 6°...—22°	pînă 3,5	1—12	metilchavicol (55 %), linalool, cineol
+ 8°...+22°	1—3,5	I. sap. 100—130	acetat de (—)-linalool (30-40 %), (—)-linalool, alcool dihidrocuminic, nerol, terpineol, bergapten, pinen, (—)-camfen, bisabolen
+ 9°...+31°	pînă 2,5	I. sap. 6—20	pinen, camfen, acid n-heptilic și palmitic, eugenol, asaron
			(—)-linalool, geraniol, nerol, p-metilanisol, eugenol, izoeugenol, safrol, acetat de benzil, cadinen, farnesol
+24°...+41°	pînă 4,0	94—150	acetat de terpin, (+)-terpineol, cineol, limonen
+70°...+80°			carvon (50—60 %), (+)-limonen, dihidrocarvonă, dihidrocarveol, carveol
+3,2°...+ 8°			aldehidă cuminică (35—42 %), p-cimol, (+) și (—)-α-pinen, β-pinen
— 7°...—22°			camfen, dipenten, (—)-limonen, metilheptenonă, citronelol (10—15 %), (—)-borneol (22 %), geraniol, nerol, acetat și butirat de (+)-citronelol, acetat de geraniol (8 %), metileugenol, farnesol (0,2—0,3 %)
— 0°3′...+0°43′	29—100	140—250	esteri ai acidului lauric, și ai altor acizi grași inferiori
+ 8°...+13°	pînă 5	3—21	(+)-linalool (60—70 %), α și β-pinen, p-cimol, dipenten, terpinen, aldehidă n-decilică, geraniol și borneol (liberi și ca acetați)
—25°...—43°			dipenten, cadinen, pinen, camfen

Ulei de	Plante din care se izolează	d_{15}	n_D^{20}
1	2	3	4
Cuişoare	mugurii florilor de *Eugenia caryophyllata (Caryophyllus aromaticus)*	1,043 —1,068	1,530 —1,535
Dafin	frunze de *Laurus nobilis*		
Estragon	frunze de *Artemisia dracunculus*	0,900 —0,945	1,504 —1,514
Eucalipt	frunze de *Eucalyptus globulus*	0,910 —0,930	1,460 —1,469
Fenchel (molură)	fructe de *Foeniculum vulgare*	0,965 —0,977	1,528 —1,538
Iarba drumurilor	frunze de *Chenopodium ambrosioides*		
Iasomie	flori de *Iasminum grandiflorum*	0,920 —1,015	
Ienupăr	boabe de *Juniperus communis*	0,865 —0,882	1,479 —1,484
Jaleş	planta *Salvia officinalis*	0,910 —0,933	1,458 —1,468
Lămîie	coaja fructelor de *Citrus medica limonum*	0,856 —0,861	1,474 —1,476
Lămîioară	frunze de *Thymus vulgaris*	0,900 —0,956	1,504 —1,510
Levănţică	flori de *Lavandula vera* şi *officinalis*	0,882—0,896	1,460 —1,464
Maiorean	planta inflorită *Origanum majorans*	0,894 —0,910	1,473 —1,476
Mandarine	coaja fructelor de *Citrus madurensis*	0,854 —0,859	

Tabela 46 (continuare)

$[\alpha]_D$	Indice de aciditate	Indice de ester	Principalele componente
5	6	7	8
pînă 1°35′			eugenol (70–90 %) aceteugenol, cariofilen, furfurol, vanilină, alcool metilic, alcool benzilic, metilamilcetonă și altele
			(—)-pinen, cineol, eugenol, (—)-linalool, geraniol, metileugenol, acid valerianic și capronic
+ 2°...+ 9°	pînă 1	1–9	metilchavicol (estragol) aldehidă p-metoxicinamică, ocimen (?), felandren
pînă +15°	0,73	I. sap. 2,5	cineol(eucaliptol) (60–70 %) (+)-α-pinen, camfen, aldehidă valerianică, butirică, capronică, alcool izoamilic
+11°...+20°			anetol (50–60 %), fenchon, (+)-pinen, camfen, felandren, dipenten, metilchavicol, cetonă anisică
			ascaridol (65 %)
− 1°...+4°15′		155–270	acetat de benzil (65 %), linalool (15–16 %), alcool benzilic (6 %), indol (2,5 %) antranilat de metil
pînă −11°	pînă 3,0	2–8	α-pinen, camfen, terpineol, cadinen
−17°...+25°			tujonă (40–50 %), pinen, borneol (8 %), cineol
+57°...+61°			(+)-limonen (85–90 %), pinen, camfen felandren, terpinen, bisabolen, citronelal, citral aldehidă octilică și nonilică și altele
−4°...+1,5°			timol și carvacrol (44–76 %), cimol, (—)-pinen, borneol, linalool
−3°...−90°	0–1,2	18–38	linalool și geraniol liber și esterificat, cumarină, (—)-pinen, cineol, aldehidă valerianică, alcool amilic, d-borneol, nerol, cariofilen
+12°...+19°			terpinen (40 %), terpineol
+65°...+75°			limonen și dipenten (90–92 %), citral, citronelal, aldehidă decilică, metilantranilat de metil (1 %)

Ulei de	Plante din care se izolează	d_{15}	n_D^{20}
1	2	3	4
Mentă	plante *Mentha piperita, crispa* şi altele	0,895 –0,927	1,458 –1,471
Migdale amare	sîmburii de *Prunus amygdalus amara*	1,045 –1,070	1,532 –1,544
Muşcate (geraniu)	frunze de *Pelargonium* dif. var.	0,890 –0,915	1,465 –1,469
Muşeţel	flori de *Matricaria chamomilla*	0,922 –0,956	
Neroli (portocale amare)	flori de *Citrus bigardia*	0,870 –0,929	1,468 –1,474
Nuci muscat	fructe de *Mystrica fragrans*	0,865 –0,925	1,479 –1,488
Pelin	planta *Artemisia absinthium*	0,925 –0,955	
Piper	seminţele de *Piper nigrum*	0,870 –0,916	1,489 –1,499
Portocale dulci	cojile fructelor de *Citrus aurantium*	0,848 –0,853	–
Portocale amare	cojile fructelor de *Citrus aurantium* subspec. *amara*	0,852 –0,857	1,473 –1,475
Rosmarin	frunzele şi ramurile de *Rosmarinus officinalis*	0,900 –0,912	1,466 –1,472
Santal	lemnul de *Santalum album*	0,974 –0,985	1,505 –1,508
Sassafras	coaja rădăcinilor de *Sassafras officinalis*	1,070 –1,080	1,5289
Scorţişoară	lemnul şi coaja de *Cinnamomum ceylanicum*	1,023 –1,070	1,581 –1,606

Tabela 46 (continuare)

$[\alpha]_D$	Indice de aciditate	Indice de ester	Principalele componente
5	6	7	8
–37°...+28°			mentol, mentonă, pinen, felandren, cineol, limonen, aldehidă acetică și izovalerianică și altele
0°			aldehidă benzoică (75–85 %), acid cianhidric (2–11 %), alcool benzilic, feniloxalacetonitril (10–15 %)
– 5°45′...–16°	14–18	80–95	geraniol (40–60 %), pinen, citronelol (15–40 %), felandren, linalool, alcool amilic, alcool feniletilic, mentonă, acid butiric și acid valerianic și altele
	9–50	3–33	parafine, acetilene, furfurol, eter metilic al umbeliferonei
– 0°48′...+ 9°48′			terpeni (pinen, camfen, dipenten etc. (35 %), (–)-linalool (7 %), (+)-terpineol (4 %), acetat de (–)-linalool (2 %), geraniol și nerol liberi și acetați (10 %), indol (1,2 %) și altele
+ 8°...+30°			α- și β-pinen, camfen, dipenten, p-cimol, (+)-linalool, terpineol, borneol, geraniol, safrol, miristicină, eugenol, izoeugenol, acizi formic, acetic, butiric, caprilic și miristic
			tujonă, alcool tujilic liber și esterificat cu acizii acetic, izovalerianic și palmitic, felandren, cadinen
–10°...+ 3°			felandren, dipenten, cariofilen și altele
+95°...+98° +89°...+94°			(+)-limonen, (+)-linalool, (+)-terpineol, alcool n-nonilic, aldehidă n-decilică, ester metilic al acidului antranilic
– 5°...+13°			α-pinen, camfen, cineol, camfor, borneol (16–18 %), acetat de bornil
–16°...–90°			α și β-santalol (90–95 %), santalal, acizi santalici și altele
+ 2°...+ 4°			safrol (80 %), eugenol (0,5 %) camfor (6 %), pinen, felandren
– 1°...+ 6°			aldehidă cinamică (65–90 %), eugenol (4–8 %), felandren, pinen, cimol, furfurol, aldehidă benzoică, nonilică, cuminică și hidrocinamică, acid cinamic

Ulei de	Plante din care se izolează	d_{15}	n_D^{20}
1	2	3	4
Ţelină	seminţe de *Apium graveolens*	0,866 —0,894	1,478 —1,486
Terebentină	lemnul şi rădăcinile de *Coniferae* (*Pinus, Abies, Picea, Larix*)	0,859 —0,915	1,4673—1,4818
Trandafiri	flori de *Rosa damascena* şi *centifolia*	0,844 —0,870	1,452 —1,464
Valeriană (odolean)	rădăcini de *Valeriana officinalis*	0,920 —0,960	1,485
Viorele (toporaşi, stînjenele)	rădăcini de *Iris germanica, pallida* şi *florentina*	0,930 —0,940	1,495
Zingiber (ghimber)	rădăcini de *Zingiber officinale*	0,877 —0,886	1,4950

Tabela

Originea, caracteristicile şi principalele componente

Denumirea	Planta din care provine	p. înmuiere
Răşini Asant (*Asa foetida*)	*Scorodosma foetida*	
Benzoe (de Sumatra, Siam etc.)	*Styrax benzoin*	75— 95° C
Dammar (de Borneo, Singapore etc.)	*Shorea wiesneri*	95—120° C
Elemi (de Manila)	*Cannarium commune*	120° C
Galbanum	*Ferula galbaniflua, rubicaulis* şi *erubescens*	40— 42° C

Tabela 46 (continuare)

$[\alpha]_D$	Indice de aciditate	Indice de ester	Principalele componente
5	6	7	8
+60°...+82°			(+)-limonen (60%), (+)-selinen, (10%), și altele
−36°...+36°	0,08−0,31	I. sap. 1,06−8,6	α și β-pinen, camfen, (−)-limonen, dipenten, cineol, borneol, metilchavicol, carenă și altele
− 1°...− 4°			farnesol, alcool feniletilic, geraniol, nerol, (−)-citronelol, eugenol, citronelal, citral, aldehidă nonilică
− 8°...−13°	14−50	50−100	acid valerianic, (−)-camfen, (−)-pinen, (−)-borneol esterificat (metil-etil-, butil-, fenil-)
+14°...+30°	1−8	20−40	ironă, ester metilic al acidului miristic, acid oleic, furfurol, aldehidă benzoică, n-decilică și nonilică, naftalină
−20°...−50°	2	1−15	camfen, β-felandren, zingiberen, citral, linalool, borneol, metilheptenonă, aldehidă nonilică, cineol

47

ale unor rășini, balsamuri și copali

d_{15}	I. acid.	I. sap.	Principalele componente
	65−80	120−185	acizi rezinici, gume (25%), ulei eteric (7%), acid ferulic (1,3%), vanilină (0,06%); apă (2,5%)
	122−170	180−297	esteri ai acizilor benzoic și cinamic, acizii benzoic și cinamic liberi, benzen, vanilină (1%) și altele
1,04−1,12	19−60	20−65	rezene (60−65%), acizi rezinici (20−25%), ulei eteric (0,5%), apă (2,5%), damarendiol, hidroxidamarenonă, damarendienol, damaradienonă, acid damarenolic, acid damarolic
1,02−1,09	18−55	25−72	esteri ai acizilor rezinici cu rezinoli (35%), rezene (30−35%), ulei eteric (30%)
	74−114	116−136	rezene (60−65%), gume (10−30%), ulei eteric (3−10%)

Denumirea	Planta din care provine	p. înmuiere
Guajac	*Guajacum officinale*	85— 95° C
Gumigut	*Garcinia morella*	
Mastix	*Pistacia lentiscus*	96—120° C
Sandarac	*Callitris quadrivalvis*	145—148° C
Stirax (storax)	*Liquidambar orientalis*	lichid vîscos
Terebentină (rășină de *Abielineae*)	*Pinus, Picea, Abies, Larix,* dif. specii	semisolid
Balsamuri Copaiva	*Copaifera jaguinii langsdorffii, coriacea și guyanensis*	lichid sau semisolid
de Peru	*Myroxylon balsamum* var. *pereirae*	lichid
de Tolu	*Myroxylon balsamum* var. *toluiferum*	lichid dens
Copali de Camerun și de Congo	probabil *Copaifera demensii*	110—120° C 105—175 °C
Cauri	*Dammara australis și ovata*	125—165° C
Chihlimbar (succinit)	*Pinus succinifera conwentz* și alte soiuri de *Pinus*	250—400° C
de Manila	*Dammara orientalis*	120—190° C
de Zanzibar	*Trachylobium verrucosum*	140—360° C
Sierra Leone	*Guibourtia copallifera*	150—180° C
Rășini produse de insecte *Șelac*	produs în urma fixării femelelor păduchelui *Tacharida lacca* pe ramurile unor plante din Indii, ca *Butea frondosa*, *Schleichera trijuga* și altele	115—120° C

Tabela 47 (continuare)

d_{15}	I. acid.	I. sap.	Principalele componente
1,22—1,25	30—45		acizi rezinici (73 %), gume (2 %), ulei eteric (3—10 %)
1,15—1,20	75—86	122—139	acizi rezinici (79—86 %), gume (15—25 %), apă (4—10 %), cenușe (1—4 %)
1,04—1,07	50—75	73—93	rezene (50 %), acizi rezinici (38 %), ulei eteric (1,2 %)
1,05—1,09	130—160	155—180	acizi rezinici (95 %), ulei eteric (1 %)
1,111—1.114	59—71	105—135	rezinoli liberi și esterificați cu acid cinamic (35—50 %), cinamat de cinamil (25—40 %), acid cinamic liber (20—23 %), stiren (2—3 %), apă (10—20 %)
	80—165	105—180	acizi rezinici (70—90 %), ulei de terebentină (10—30 %)
0,92—0,99	40—85	30—90	ulei eteric (50—90 %), acizi rezinici (10—40 %), rezene
1,145—1,160	60—80	228—270	ulei eteric (ester benzilic al acidului cinamic, 60—70 %), esteri ai acizilor cinamic și benzoic cu rezinoli (20—30 %), acid cinamic liber, vanilină
1,09—1,15	112—168	154—210	esteri ai acidului cinamic cu rezinoli (80 %), ester benzilic al acidului cinamic (7,5 %), acizii cinamic și benzoic liberi (12 %), vanilină (0,25 %)
	157—162 179—182	192—196	acizi rezinici, rezene, cenușă
1,03—1,115	50—115	77—120	acizi rezinici, rezene, ulei eteric, acizii agatenic și izoagatenic
1,05—1,20	17—35	92—110	rezene, acizi rezinici
1,06—1,07	110—160	130—230	acizi rezinici, rezene
1,04—1,07	40—95	80—100	acizi rezinici, rezene
1,04—1,07	110—125	130—160	acizi rezinici, rezene
1,035—1,147	55—65	195—210	esteri ai alcoolilor cerilic și miricic, cu acizii palmitic, oleic, cerotic, miricic, aleuritinic

Largă utilizare găsesc uleiurile eterice cu miros plăcut în industria parfumurilor, săpunurilor și a altor articole cosmetice, cît și în industria farmaceutică.

Deoarece hidrocarburile terpenice sînt substanțe lipsite de miros și autooxidabile care pot transmite oxigen peroxidic altor substanțe mirositoare conținute în uleiul eteric, cauzînd astfel alterarea acestuia și deci scăderea valorii lui practice, se prepară uleiuri eterice lipsite sau mai corect spus sărace în hidrocarburi terpenice. Separarea din uleiul eteric a hidrocarburilor terpenice se face prin una din următoarele metode: distilarea fracționată în vid, extragerea cu solvenți potriviți (de obicei alcool 80—85%) sau repartizare între un solvent polar (de ex. alcool) și un solvent nepolar (de ex. pentan).

În parfumerie și cosmetică se utilizează în timpul din urmă și emulsii stabile de uleiuri eterice, preparate cu ajutorul unor emulgatori potriviți.

Producția mondială de uleiuri eterice (exclusiv uleiurile de terebentină) se cifrează la aproximativ 20 000 tone anual.

În vederea utilizării practice, rășinile — în primul rînd cele de conifere — sînt supuse distilării uscate, care duce la separarea în colofoniu, reziduul ce rămîne la distilarea uscată, și terebentina, fracțiunea care distilă. Rășinile de conifere, purificate, dau 70—80% colofoniu și 20—10% terebentină, restul fiind apă și alte substanțe. Valorificarea rășinilor sub formă de colofoniu și terebentină face parte din procedeele industriale de chimizarea lemnului.

Componenții principali ai colofoniului din conifere sînt acizii rezinici, alături de care se găsesc di- și triterpenoide, rezene și taninuri.

Terebentina de conifere este formată din cantități mari de α și β pinen, însoțite de Δ^3 și Δ^4-caren, dipenten, limonen și alți monoterpeni, precum și de monoterpenoide în cantitate mică.

Colofoniul găsește utilizări multiple, în industria lacurilor, vopselelor, săpunului, hîrtiei, cauciucului, maselor plastice, textilă, petrolieră, poligrafică, farmaceutică și altele.

Adeseori colofoniul este supus unor prelucrări cu scopul de a-i conferi proprietăți speciale. Astfel prin esterificarea acizilor rezinici cu polialcooli ca glicerol, eritritol etc., se obțin produși utilizați la fabricarea unor lacuri rezistente și a unor cerneluri tipografice.

Prin încălzirea colofoniului în absență de aer, la 300°C, se obține un produs uleios, numit ulei de terebentină, folosit în industria lacurilor și în tipografie. Prin tratarea colofoniului cu acizi la temperaturi ridicate se obține un produs format în cea mai mare parte din acid abietic, ce se folosește în industria lacurilor și la fabricarea unor esteri care găsesc diferite aplicații practice.

Terebentina este larg folosită în industria lacurilor și vopselelor, textilă, farmaceutică, a cauciucului, cremelor de ghete etc. Din terebentină se separă industrial terpeni care servesc la prepararea altor produși cu largi aplicații practice; astfel de exemplu din α- și β-pinen se prepară camfor și hidrat de pinen, prin clorurarea pinenului sau a clorurii de bornil se obțin substanțe cu acțiune insecticidă, cum este produsul numit toxafen etc.

ROL FIZIOLOGIC

Uleiurile eterice și rășinile reprezintă produși finali ai metabolismului vegetal. Uleiurile eterice, respectiv unele din substanțele lor componente, pot constitui pentru plantă produși de apărare contra unor animale și pot servi pe de altă parte prin aroma lor la atragerea insectelor care intervin în procesul de fecundație, mărind posibilitățile de supraviețuire ale plantelor în procesul selecției naturale (A. V. Blagoveșcenski, 1953).

Se admite că unii componenți ai rășinilor au un rol în vindecarea organelor lezate ale plantelor.

INDEX ALFABETIC DE SUBSTANŢE

Cifrele tipărite cu caractere groase indică pagina unde substanţa respectivă este studiată mai amănunţit

Abacunonă 1697
Abienol 1646
Abietină 804, 1292
Absintină 1537
Absintonă 1516
Acacetină 899, 902
Acacetin-triozid 902
Acaciină 902
Acacipetalină 818, 819
Acerit **765**
Aceritol **765**, 1184
Acer tanin 765, **1184**
Acetat de benzil 1432
Acetat de α-fenil-etil 1432
Acetat de n-hexil 1432
Acetat de izoamil 1430
Acetat de izobornil 1460
Acetat de n-octil 1432
Acetat de voucapenil **1646**
Acetat fenildiinic 1327
Aceteugenol 1358
Acetil-balchanolidă 1574
Acetil-digitoxină 1044
Acetil-digitoxoză 1054
Acetil-digoxină (α şi β) 1050
Acetilenă 1290
Acetilene **1290**, 1326
Acetil-glucodiginatozid 1042
Acetil-glucozamină 823
Acetil-neriifolină 1048
Acetil-tropolonă **1792**
α-Acetobrom-glucidă 787
Acetobrom-D-manoză 764
Acetofenonă 1372, **1392**
Acetoină **1390**
Acetonă 759, **1390**
Acetonidă 1018
Aceto-vanilonă **1394**
Aceto-veratronă **1394**
3-β-Acetoxi-22-hidroxi-hopan 1774
9-Acetoxi-roileanonă 1640, **1662**
Acetoxi-solanidină 1167
Achilină 1602
Acid abietic 1289, 1630, 1637, **1638**, 1666, 1964
Acid acetic 777, 1142, 1157, 1416, 1440
Acid acetil-α-gambogic **1874**
Acid acetil-muraminic 823
Acid aconitic 1789
Acid acoric **1394**
Acid acrilic 1440
Acid adipic 1373, 1422
Acid agatenic **1666**
Acid agatolic **1668**
Acid agauriolic 1132
Acid albigenic **1126**
Acid alectoronic 1212
Acid aleuritinic 1440, **1442**
Acid alocinamic(cis) **1442**
Acid aloprotolichesterinic 1884
Acid ambretolic 1904
Acid angelic 1420
Acid 22-β-angeloil-hidroxi-oleanolic 1736
Acid anhidro-sapogenic 1088
Acid anisic 1422
Acid anziaic 1200
Acid arjunolic **1736**
Acid ascorbic 767, 783
Acid asiatic 1125, **1126**

Acid barbatinic 1198, **1199**, 1206
Acid barbatolic 1206
Acid basic **1126**
Acid batatic **1800**
Acid benzoic 791, 827, 1163, 1422, 1788
Acid benzoxazolon-4-carboxilic, 1225
Acid beomicesic 1206
Acid beringtogenic **1738**
Acid betulinic 1774
Acid biglandulinic **1876**
Acid bissochlanic **1542**
Acid bolecic 1310
Acid boninic 1200
Acid boric 757, 758, 771
Acid bosvelic α și β **1693**, 1696, 1738
Acid bosvelinic α și β 1738, 1764
Acid brevifolin-carboxilic **1180**, 1181
Acid butiric, izo 1416
Acid butiric, n, **1416**, 1440
Acid cafeic 789, 792, 1328, 1424
Acid cainic **1944**
Acid calofilic **1846**
Acid calopisminic **1876**
Acid camforic **1463**
Acid camforonic 1463
Acid canaric 1774
Acid caprilic **1416**, 1440
Acid caprinic 1416
Acid capronic **1416**, 1440
Acid capraric 1215
Acid caribeic 1639
Acid cariofilenic **1538**
Acid carlic 1876
Acid carlosic 1876
Acid carolic 1876
Acid carolinic 1876
Acid caronic 1461
Acid cassamic 1668
Acid catalpinic 1426
Acid cativic **1639**, 1668
Acid catoic 1738
Acid cavaic 1424
Acid ceanotenic **1697**
Acid ceanotic 1776
Acid cedrolic 1572
Acid cetraric 1211, **1214**
Acid chamazulen-carboxilic 1536, 1600
Acid chamic 1468, **1518**, 1793
Acid chaminic 1468, **1518**, 1793
Acid chebulagic 1186
Acid chebulic **1180**, 1181, 1185
Acid chebulinic 1180, **1185**, 1186
Acid chelidonic 1848, **1850**
Acid chinic 1186, 1328
Acid chinovic 1128
Acid chrisantopanic 852
Acid cianhidric 816, 817, 818, 1942
Acid ciclopaldic 1878
Acid ciclopolic 1878
Acid cinabarinic 1224
Acid cinamic 1163, 1172, 1182, **1424**
Acid cincholic 1128
Acid citidin-5-fosforic 760, 762
Acid (+)-citronelic 1474
Acid (—) citronelic 1476
Acid clorogenic 1328, 1438
Acid coccelic 1206
Acid cocelinic 1199
Acid cochalic 1130
Acid cojic 1849, **1850**
Acid α-colatolic 1212
Acid comic 1764
Acid cominic **1668**
Acid confluentic 1200
Acid convolvulic 798
Acid convolvulinolic
Acid copalic **1668**
Acid crategolic 1740
Acid criptopinaric 1670
Acid crisinic 906
Acid crisocetraric 1884
Acid crisofanic **813**, 1250
Acid critminic 1430
Acid crotonic 1420
Acid o- și p- cumaric 793, 878, 880, 881, 938, 1424
Acid cumarinic 1812
Acid cumenic 1849
Acid curvulinic 1890
Acid damarenolic 1694, 1697, **1700**
Acid damarolic 1126, 1697
Acid danielic **1639**, 1670
Acid davalic 1776
Acid dehidro-abietic 1638, **1670**
Acid dehidro-carolic 1878
Acid dehidro-cassamic 1670
Acid dehidro-digalic **1178**, 1179, 1181, 1188
Acid dehidro-eburicolic **1700**
Acid-dehidro-geranic 1474
Acid dehidro-guajaretic **1907**, 1937
Acid dehidro-hexahidroxi-difenic **1178**, 1187
Acid dehidro-tumulosinic **1700**
Acid densipimaric 1639
Acid dextro-pimaric 1289, **1637**, 1638, 1672
Acid dextro-sapinic 1639
Acid didimic 1808
Acid difractaic 1206
Acid m-digalic **1177**, 1178, 1179, 1181, 1198
Acid dihidro-abietic, 1638
Acid 3,4-dihidro-6,8-dihidroxi-3,4,5-trimetil-izocumarin-7-carboxilic **1814**
Acid dihidro-gladiolic 1878
Acid dihidro-guajaretic **1908**, 1937
Acid dihidro-guajaretic dimetilat 1908
Acid dihidro-mirtenic 1512
Acid dihidro-plumericinic 1878
Acid dihidro-protolichesterinic 1884
Acid 4,4-dimetil-2,6-cicloheptadienic **1791**
Acid 3,3′-di O-metil-elagic 854

Acid 3,4-dimetoxi-cinamic 1424
Acid din opiu 1850
Acid diploschistesic 1200
Acid dirizoninic 1206
Acid 2,2′-ditiol-izobutiric **1946**
Acid divalonic 1880
Acid divaricatic 1200
Acid eburicolic, 1697, **1700**
Acid echinocistic 1130, 1156
Acid elagic 1175, 1178, **1179**, 1180, 1181, 1195
Acid elemadienolic **1702**
Acid elemadienonic **1702**
Acid elemolic (α) **1702**
Acid γ-elemolic **1784**
Acid elemonic (β) **1702**
Acid elliotinoic **1668**
Acid embelic 1228
Acid emodinic 1250
Acid emolic 1776
Acid eperuic **1672**
Acid epioleanolic 1742
Acid eritrogenic 1310
Acid eritronic 761
Acid etil-pulvinic **1876**
Acid euxantic **848**
Acid evernic 1200
Acid everninic **1199**
Acid farnesic 1520
Acid felandrinic 1502
Acid 1,7-fenantren-dicarboxilic 1637
Acid fenil-acetic 1424
Acid ferulic 1424
Acid filixic 1372, 1373, **1394**
Acid fitinic 772, **778**, 779, 784
Acid fizodalic 1215
Acid fizodic 1212
Acid flavaspidic 1372, **1410**
Acid floretinic 793
Acid fluor-acetic **1416**, 1440
Acid ω-fluor-oleic 1440
Acid formic 823, 769, **1416**, 1440, 1793
Acid fotosantoninic **1527**
Acid frangulinic 1260
Acid frecventinic **1856**
Acid ftalic 767, 1450
Acid fujenoic **1634**, 1635
Acid fumarprotocetraric 1215
Acid furan-β-carboxilic **1800**
Acid furo-cumarinic 857
Acid D-galacto-metazaharic 774
Acid D-galacturonic 1124
Acid galbanic 1814
Acid galic 873, 1174, **1177**, 1181, 1198, 1848
Acid m-galoil-m-digalic 1178
Acid m-galoil-galic **1177**, 1198
Acid α-gambogic 1874
Acid gascardic 1672
Acid gelseminic 852
Acid gentisic 841
Acid geranic 1476
Acid ginkgolic 1424
Acid giroforic 1204
Acid gladiolic 1880
Acid glaucanic **1542**
Acid glauconic **1542**
Acid glicirhetinic 1130
Acid glicirhizinic 1130
Acid glomeliferic 1202
Acid glucuronic 848, 894, 906, 916, 1015, 1124
Acid D-glutamic 823
Acid glutaric 1540
Acid goric 1310
Acid grindelic 1572
Acid guajacic 1910
Acid guajaretic **1907**, 1908, 1910, 1937
Acid guajazulenic **1537**
Acid hesperetinic 1426
Acid hexahidroxi-difenic **1178**, 1181, 1186
Acid hexametoxi-difenic **1178**, 1940
Acid 2-hexenic 1420
Acid hiascinic 1204
Acid hibiscusic 1880
Acid hidrangeaic 1329, **1368**
Acid hidrocafeic 1426
Acid o-hidrocumaric 1428
Acid hidroxibenzoic 870
Acid p-hidroxi-benzoic 859, 879, 1197, 1426
Acid γ-hidroxi-butiric **1875**
Acid β-hidroxi-caprinic 790
Acid p-hidroxi-cinamic 872, 879, 881, 1424
Acid 2-hidroxi-fenil-acetic 1426
Acid p-hidroxi-fenil-acetic 1426
Acid 5-hidroxi-izoftalic 1789
Acid 3β-hidroxi-labd-8(20)-en-15-oic **1672**
Acid β-hidroxi-α-metil-butiric 790
Acid 5-hidroxi-metil-mucinic 1800
Acid 2-hidroxi-metoxi-benzoic 1426
Acid 10-hidroxi-palmitic 790
Acid 15-hidroxi-pentadecilic 1422
Acid 3-hidroxi-$\Delta^{13:21}$-ursen-29-carboxilic 1766
Acid hinokiic 1560
Acid hinokiinic 1524, 1525, **1560**
Acid hipogalic 1428
Acid hiposantonic 1528
Acid hipotamnolic 1208
Acid hiptagenic 818
Acid hirtelic 1208
Acid homosekikaic 1202
Acid D,L-ido-zaharic 776
Acid imbricaric 1202
Acid isanic 1310
Acid isanolic 1310
Acid izoabietic 1680
Acid izoagatenic 1666
Acid izobutiric 818

Acid izobyak-angelicolic 1806
Acid izochamic 1 468, **1518**
Acid izocinamic (cis) 1426
Acid izocrotonic 1420
Acid izodextro-pimaric 1639, **1672**
Acid izoferulic 1426
Acid izomasticadienoic **1702**
Acid 3-izopropil-acrilic 1420
Acid β-izopropil-adipic 1793
Acid izorosenolic **1674**
Acid izosquamatic 1208
Acid izotiocianic 824
Acid izovalerianic 1373, **1440**
Acid jalapinic 790, 798
Acid jervaic 1850
Acid juniperic 1904
Acid labdanolic 1630, **1674**
Acid lactic 823, 777
Acid larixinic 1852
Acid lauric (laurinic) 1416
Acid lecanoric 761, **1198**, 1202
Acid lecanorolic 1212
Acid leprapinic 1880
Acid levo-pimaric 1289, **1637**, 1638, 1674
Acid levulic 1875
Acid lichesterinic 1880
Acid lizarinic 1250
Acid lobaric **1210**, 1212
Acid α-longiforic **1542**
Acid lopachic 1246
Acid lucernic 1130
Acid luteic 856
Acid luteoic 1880
Acid machaeric 1740
Acid machaerinic 1740
Acid macilolic 1422
Acid macrofilic 1639
Acid maleic 767
Acid malonic 872, 873, 774, 1789
Acid manonic 764
Acid manozaharic 764
Acid maslinic 1740
Acid masticadienoic **1702**
Acid meconic 1849, **1850**
Acid medicagenic 1132
Acid melaleucic 1776
Acid melilotic 1328, 1428
Acid metaboric 1223
Acid N-metil-antranilic 1438
Acid metil-crisofanic 1262
Acid metil-p-cumaric 1428
Acid α-metil-β-hidroxi-butiric 1142
Acid D-(—)-α-metil-butiric 1416
Acid metil-orcin-carboxilic 1198
Acid metil-orselic **1198**, 1199, 1210
Acid γ-metil-tetronic 1882
Acid β-metil-valerianic 1416
Acid metilen-bis-nor-flavaspidic **1373**
Acid metoxi-benzoic 791, 1422
Acid 3-metoxi-cinamic 1424
Acid p-metoxi-cinamic 1428
Acid mezo-2,6-diaminopimelic 823
Acid micofenic 1882
Acid microfilinic 1202
Acid minioluteinic 1882
Acid miristic 1373, 1418
Acid miropinic 1639, **1672**
Acid mirtenic 1512
Acid morolic 1132
Acid mucic 763, 773, 774, 777
Acid naftalenic 1246
Acid nefromopsinic 1882
Acid nefrosteranic 1882
Acid nefrosterinic 1882
Acid nemotinic 1308
Acid neoabietic 1638, 1639, **1666**
Acid neoizodextro-pimaric **1674**
Acid neptalic 1502
Acid nictantic **1704**
Acid β-nitro-propionic 818
Acid nopinic 1459
Acid (+)-norcariofilenic, trans **1538**
Acid norcedrenic **1540**
Acid nordihidro-guajaretic **1908**, 1910
Acid norpinic, cis 1456
Acid norstictinic 1215
Acid obtusatic 1208
Acid ocelatic 1208
Acid ochrolechiaic 1213
Acid odisic 1308
Acid oenantic (n-heptilic) 1418
Acid oleanolic 1124, **1132**, 1742
Acid oleanonic 1742
Acid oleic, 1420
Acid oleuropeic 1459, 1504
Acid olivetol-carboxilic **1199**
Acid olivetoric, **1199**, 1202
Acid orselic 761, **1198**, 1199, 1210
Acid α-orselinic 1202
Acid 7-α, 8α-oxido-dihidrogrindelic, **1676**
Acid 6-oxo-cativic **1676**
Acid 6-oxo-grindelic **1676**
Acid palmitic 1418
Acid palustric, **1638**, 1639, 1676
Acid panaric 1810
Acid parasorbic **1875**, 1884
Acid parelic 1215
Acid parmelialic 1202
Acid pelandjanic 1428
Acid pelargonic 1418
Acid penicilinic 1884
Acid pentadecanic 1418
Acid pentaspadonic 1428
Acid peperinic 1884
Acid perlatolic 1204
Acid picrolichenic 1884
Acid pimaric 1637
Acid pimelic 1373, 1422

Acid pinastrinic 1884
Acid pinic 1456
Acid pinicolic 1697, **1704**
Acid pinifolic **1678**
Acid pinonic 1456
Acid pinselnic 844
Acid piperonilic 1428
Acid pipitzahoic 1234
Acid pipitzahoinic 1550
Acid pirocatechin-carboxilic 1428
Acid piromeconic 1849, **1852**
Acid piroterebinic 1420
Acid piruvic 777
Acid platanic 1778
Acid podocarpic 1630, **1678**
Acid podofilomeronic **1936**
Acid polialtic **1678**
Acid poligalacic 1136, **1744**
Acid poligalic 1183
Acid poliporenic 1697, **1704**, 1706
Acid poliporic 1226
Acid porfirilic 1810
Acid propionic 1418, 1440
Acid protocatehic 870, 1197, 1428
Acid protocetraric 1215
Acid protolichesterinic 1884
Acid psoromic 1215
Acid puberulic **1790**, 1794
Acid puberulonic **1790**, 1794
Acid pulviloric 1238
Acid pulvinic 1884
Acid queretaroic 1744
Acid quilajaic 1136
Acid ramalic 1215
Acid ramalinic 1215
Acid ramalinolic 1204
Acid remnanic 1758
Acid rezinic din Salvia 1678
Acid rizocarpic 1904
Acid rizonic 1206
Acid rizoninic 1199
Acid roburic **1706**
Acid rodanhidric **1948**
Acid rodinic 1476
Acid rodizonic 769, 777, 783
Acid rodocladonic 1250
Acid rozoic **1640**
Acid ruberitric 814
Acid rubicloric **860**
Acid sabinenic 1461
Acid salazinic 1210, **1216**
Acid salicilic 1197, 1428
Acid sandaraco-pimaric **1670**
Acid santonic **1527**
Acid sapinic (α și β), **1637**, 1680
Acid sapogenic **1087**
Acid secalonic A și B 1855, **1864**
Acid 2,3-seco-olean-12-en-2,3,28-trioic **1708**, 1744
Acid sekiaic 1204
Acid șelolic 1620
Acid senecioic 1420
Acid sferoforic 1204
Acid shikimic 1328
Acid shonanic 1504
Acid siaresinolic 1696, **1746**
Acid sinapic 827
Acid solorinic 1250
Acid sorbic **1875**
Acid spiculisporic 1884
Acid squamaric 1215
Acid squamatic 1208
Acid stearic 1418
Acid stereocaulic 1212
Acid stictinic 1216
Acid stipitatic **1789**, 1790, 1794
Acid stipitatonic **1790**, 1795
Acid succinic 1373, 1422
Acid sulcatic 1215
Acid sumaresinolic 1746
Acid taiguic 1246
Acid D,L-talo-mucinic 776
Acid tamnolic 1208
Acid α-tanaceton-dicarboxilic **1467**
Acid tanic 1178
Acid tapsic **1904**
Acid tariric 1290
Acid taririnic 1310
Acid tartric 780
Acid teloabietic **1680**
Acid terebic 1461
Acid tereic 1226
Acid teresantalic 1468, 1520
Acid terestrinic 1886
Acid terminolic 1746
Acid terpenilic 1461
Acid tetrahidro-piperinic 1430
Acid tiglic (α-metil-crotonic) 1420
Acid tiocianic **1948**
Acid todomatuic **1548**
Acid todomasic 1504
Acid p-toluic 1430
Acid tomentozic 1748
Acid tomentosolic 1136
Acid tridecanic 1418
Acid m-trigalic 1178
Acid trimelitic 1793
Acid 3,4,5-trimetil-6,8-dihidroxi-3,4-dihidro-izocumarin-7-carboxilic 1828
Acid trisflavaspidic **1373**
Acid tujic **1791**
Acid tumulosinic 1708
Acid umbilicaric 1206
Acid undecanic 1418
Acid undecanoic 1326
Acid 10-undecenic 1420
Acid 11-undecinoic 1308
Acid ungulinic **1704**
Acid ursolic 1 693, **1766**
Acid usnic (usnimic) **1799**, 1810

Acid valerenic 1572
Acid valerenolic 1572
Acid valerianic 1418, 1440
Acid valoneic **1181**, 1188
Acid vanguerolic 1138
Acid vanilinic 1430
Acid variolaric 1213
Acid veratric 1430
Acid vidrenic 1525, **1560**
Acid vinhaticoic **1680**
Acid virensic 1216
Acid vouacapenic **1680**
Acid vulpinic 1886
Acid ximeninic 1310
Acid zaharic 776, 777
Acid zimonic 1886
Acid yohimbic
Acizi acetilenici 1308
Acizi cumarici 791, 792
Acizi hidroxibenzoici 791, 1197
Acizi necici
Acizi nucleici 786, 816
Acizi rezinici 1289, 1373, 1632, 1636, 1964
Acizi rezinici primari 1636
Acizi teichoici 762
Acizi terpenici 1447, 1636
Acocanterină 1062
L-acofrioză 1017, 1026
Acofriozid-L 1026
Acofriozid-L-aglicon 1026
Acofriozigenina 1026
Aconitum-alcaloid 1641
Acoran **1542**
Acorenonă 1620
Acoronă 1542, **1620**
L-acovenoză 1017, **1026**
Acovenozid, A, B şi C, 1026
Acovenozigenină 1026
Acramerină 902
Acrilat de etil 1434
Acrospirină 1102
Aculeatină 1814
Adhumulonă **1654**
Adiantonă 1778
Adiantoxid 1778
Adinerigenină 1028
Adinerină 1028
Adonită **761**
Adonitol 760, **761**, 762
Adonitoxigenină 1028
Adonitoxină 1028
Adrenalină 974
Adumulonă **1633**
Aegiceradienol 1748
Aegiceradiol 1748
Aegicerină 1750
Aequinoctină 906
Aetusanol A şi B 1302
Aetusină 1298
Aflatoxină B_1 1816
Aflatoxină G_1 1816
Afloiol 1864
Afromosină 922
Afzelină 894, 936
Agapantagenină 1092
α-Agarofuran **1531**
β-Agarofuran **1531**
Agavogenină 1092
Ageratocromenă **1856**
Aglicon 785, 868
Agnuzid 259
Agrocibină **1316**, 1327
Agropirenă 1298
Aianină 932
Aiapanină 1822
Aiapină 1816
Alanină D şi L 762, 823
Alanto-lactonă 1574
Albasapogenină 1144
Albaspidină 1372, **1394**
Albicaulol 1556
Albopetasină 1800
Albumină 1176
Alcaloizi 786, 1176
Alcaloizi steroidici 1014, **1164**, 1169
Alcanană 1238
Alcanină 1238
d-Alcanină 1238
Alchil-naftochinone 1221
Alcool n-amilic 1330
Alcool amilic activ 1332
Alcool anisic 1340
Alcool benzilic 1328, **1338**
Alcool n-butilic 1330
Alcool butilic secundar 1330
Alcool caprilic secundar 1332
Alcool cetilic 1334
Alcool cinamic 1328, **1340**
Alcool coniferilic 792, **1907**
Alcool crotonilic 1336
Alcool cuminic 1340
Alcool n-decilic 1334
Alcool „de frunze” 1336
Alcool de viorele 1338
Alcool dihidro-cuminic 1484
Alcool -β-(3,4)-dihidroxi-fenil-etilic 789, 790
Alcool etil-fenchilic 1516
Alcool etilic 1328, **1330**
Alcool fenchilic 1460, **1465**, 1468, 1514
Alcool β-fenil-etilic 1338
Alcool γ-fenil-propilic 1340
Alcool furfurilic 1800
Alcool geranilic 1472
Alcool n-heptilic 1332
Alcool heptilic secundar 1332
Alcool n-hexadecilic 1334
Alcool n-hexilic 1332
Alcool hidrocinamic 1340
Alcool p-hidroxi-cinamic 791, 792
Alcooli 785, 789, **1328**

Alcooli alifatici nesaturaţi 1328, **1336**
Alcooli alifatici saturaţi 1328, **1330**
Alcooli aromatici 789, 1328, **1338**
Alcooli azulenici 1535
Alcooli ciclici **1340**
Alcooli terpenici 1328, 1443, 1450, 1512, 1632
Alcool izoamilic 1332
Alcool izobutilic 1330
Alcool 4-izopropil-benzilic 1340
Alcool izopropilic 1330
Alcool izotujilic 1466
Alcool kesilic 1592
Alcool lauric 1334
Alcool 3-Metil-n-amilic 1332
Alcool metilic 1328, **1330**
Alcool miristic 1334
Alcool neoizotujilic 1466
Alcool neotujilic 1466
Alcool nerilic 1472
Alcool n-nonilic 1334
Alcool nonilic secundar 1334
Alcool n-octadecilic 1334
Alcool n-octilic 1332
Alcool patciulic (patchulic) 1535, 1594
Alcool perilic 1484
Alcool perililic 1484
Alcool n-propilic 1330
Alcool salicilic 791
Alcool siringic 792
Alcool stearilic 1334
Alcool tujilic **1466**, 1467, 1516
Alcoxizi 758
Aldehidă acetică 777, 1189, **1374**
Aldehidă 3-acetil-6-metoxi-benzoică **1384**
Aldehidă-o-anisică **1380**
Aldehidă-p-anisică 1328, **1380**
Aldehidă asarilică **1384**
Aldehidă benzoică 759, 817, 1289, **1378**
Aldehidă butirică **1374**
Aldehidă caprilică **1376**
Aldehidă caprinică **1376**
Aldehidă capronică **1374**
Aldehidă cinamică **1382**, 1953
Aldehidă coniferilică **1386**
Aldehidă cumenică 1849
Aldehidă cuminică **1384**, 1451
Aldehidă decilică **1376**
Aldehidă ferulică **1386**
Aldehidă fenil-etilică **1382**
Aldehidă formică 821, 888, 1372, **1374**
Aldehida frunzelor **1376**
Aldehida frunzelor de viorele **1378**
Aldehidă glicolică 1372, **1388**
Aldehidă heptilică **1374**
Aldehidă hidro-cinamică **1382**
Aldehidă o-hidroxi-benzoică **1378**
Aldehidă p-hidroxi-benzoică **1380**
Aldehidă β-hidroxi-butirică **1388**
Aldehidă 2-hidroxi-cuminică **1384**
Aldehidă izobutirică **1374**
Aldehidă p-izopropil-benzoică **1384**
Aldehidă izovalerianică **1374**
Aldehidă laurică **1376**
Aldehidă metacrilică **1376**
Aldehidă 3,4-metilen-dioxi-benzoică **1382**
Aldehidă 3,4-metilen-dioxi-cinamică **1386**
Aldehidă o-metoxi-cinamică **1386**
Aldehidă p-metoxi-cinamică **1386**
Aldehidă 3-metoxi-4-hidroxi-benzoică **1380**
Aldehidă 4-metoxi-salicilică **1380**
Aldehidă miristică **1376**
Aldehidă nonilică **1376**
Aldehidă pelargonică **1376**
Aldehidă perilică 1488, 1490
Aldehidă propilică **1374**
Aldehidă protocatechică **1380**
Aldehidă salicilică 791, 1328, **1378**, 1813
Aldehidă sinapinică **1386**
Aldehidă sioică **1388**
Aldehidă siringică **1382**
Aldehidă stearică **1376**
Aldehidă Δ^1-tetrahidrocuminică **1451**
Aldehidă 3,4,5-trimetoxi-benzoică **1384**
Aldehidă valerianică **1371**
Aldehidă veratrică **1382**
Aldehide **1329**, 1372
Aldehide alifatice 1304, 1374, 1376
Aldofenoli 791
Alfitonină 1806
p-Alil-catechol 1328
Alil-fenol 791, 1346
1-Alil-guajacol 1348
p-Alil-o-metoxi-fenol 792
Alil-pirocatechină 1342, 1350
Alil-senevol 824, 832
Alil-tetrametoxi-benzen 1358
Alisină 838
Alizarină 1222, 1223
Alizarin-1-O-metil 1250
Alnulină 1762
Alnusenonă 1750
Aloaromadendrenă **1534**, 1590
Alocardenolide 1017
Alocimen 1443, 1459
5-Alodigitoxigenină 1082
Aloemicimarină 1030
Aloe-emodină 1252
Aloe-emodinantronă 812
Aloevodinol **1856**
Alo-glaucotoxigenină 1028
Alo-hidroxi-matairezinol 1910
Alo-inozitol 770, 775
D-alometiloză 1017, 1040
Alo-periplogenină 1030
Aloxantoxiletină **1842**
Alpinetină 980
Alpinonă 980
Alteină 882

Alternariol 1816
Altozid 1 024, 1072
Amaralină 1602
Amarbelină 932
Ambozid 1068
Ambreină **1694**
Ambretolidă 1875, **1902**, 1904
Ambrosină 1602
Ameliariol 1404
Amiantină 1170 **1173**
Amide acetilenice 1316
Amidină 1836
Amigdalază 817, 818
Amigdalină 817, 820
Amino-ciclitoli 782
Amino-desoxi-neoinozitol **782**, 783
20α-Amino-$\Delta^{5,6}$-pregnen-3β-ol 1164
Amiol 858, **1864**
Amirenol 1766
Amirină α 1766
Amirină β, δ **1696**, 1750, 1752
Amirolină 1886
Amoidină **1842**
Amolonină 1120
Amoresinol 1816
Amorfigenină 858
Amorfină **858**
Ampelipsină 876
Ampelopsidină 876
Ampelopsină 876, 980
Amurensină 942
Anabsintină 1537, 1618
Anacardol 1342
Anaciclină 1316
Andrografolid **1682**
Androsină 802
Anetol 1 358
Anetol-glicol α și β 1340
Angelica-lactonă (α și β) **1875**, 1886
Angelicină 1830
Angeliconă 1818
Angelil-senevol 832
Angoforol 980
Angolensină **1394**
Angustifolionol **1864**
Angustionă **1396**
Anhidrida acidului sedanonic 1886
Anhidridă boro-acetică 841, 1220
Anhidridă maleică 1637
Anhidridă pulvică 1886
1,2-Anhidro-alo-inozitol 771
16-Anhidro-digitalinum-verum 1030
Anhidro-genină 1020, 1158
Anhidrogenine 1018, 1022
Anhidro-gitaligenină 1054
Anhidro-gitalină 1054
16-Anhidro-gitoxigenină 1030
Anhidro-inozitoli 771, 783
Anhidro-izolariciresinol **1909**
1,5-Anhidro-manitol 764
Anhidro-scilarenină 1020
Anhidro-sorbitol 764, 765
Anhidro-strofantidină 1023
Anhidro-strofantidiin-etilal 1023
16-Anhidro-strospezid 1030
Antesterol 1772
Antiarigenină 1032
α-Antiarină 1032
β-Antiarină 1032
Antiarol 1342
Antiaroză 1017, 1032
Antiogenină 1034
α-Antiozid 1034
β-Antiozid 1034
Antirrhinină 876
Antociani **871**, 1012
Antociani cu azot 821, **888**
Antocianidine 863, **871**, 875, 885, 1175
Antotecol **1708**
Antracen 1222
Antrachinonă 813, 1217, 1218, **1222**, 1252
Antrachinone **1221**, 1250
Antragalol 1252
Antragalol-1,2-di-O-metil 1252
Antragalol-1,3-di-O-metil 1252
Antragalol-2-O-metil 1252
Antraglicozizi 810, **812**
Antrahidrochinone 1 221, 1222
Antranilat de metil 1438
Antranol 1222
Antranoli 1250
Antricină 1912
Antrone 813, 1222
Apigenidină 876
Apigenină 902, 904, 975
Apigenin 7-glucozid 894
Apiină 904
Apiol 1358
Apioză 792, 894, 904, 906, 912
Apocanozid 1038
Apocinamarină 1074
Apocinină 1394
Arabină 838
Arabinoză 758, 762, 858, 872, 1090, 1124
Arabită 761, **762**
Arabitol 760, 761, **762**
Aralozid A, B, C **1124**, 1125, 1134
Ar-artemisen 1632, **1642**
Arborescină 1604
Arborinol **1697**
Arbusculozid 954
Arbutină **791**, 798, 1219
Arbutinozid 798
Archangelicină 1818
Archină 1260
Archinină 1250
Arctigenină 864, 1940
Arctiină 865
Arctiolidă **1531**

Arctiopicrină **1531**, 1574
Areolatină 1256
4-Aril-flavani 888
Aristo-lactonă 1574
Aristolonă 1566
Arnidiol 1768
Aromadendran **1535**
Aromadendrenă 1533, **1534**, 1590
Aromadendrină 982
Aromaticină 1604
Aromatină 1604
Artabasină **1536**, 1604
Artemazulenă **1536**
Artemisal **1376**
Artemisen 1632
Artemisetină 932
Artemisia-cetonă 1474
Artemisină 1529, **1531**, 1574
Artemisol 1484
Artemitină 932
Artocarpanonă 982
Artocarpetină 904
Artocarpină 904
Ar-turmeronă 1550
Asarină 1936, **1939**
Asarinină **1912**
Asarit 1358
Asaronă (cis) 1358
Asaronă (trans) 1360
Asaron-aldehidă **1384**
Asarumcamfor 1358
Ascaridol **1454**, 1500
Asebotină 806
Asebotozid 806
Asiaticozid **1125**, 1126
Asparagitină 1886
Asperilină 1574
Aspertecină 1254
Asperulozid **860**
Asperxantonă 842, 1868
Aspidină 1372, **1396**
Aspidinol 1372, **1396**
Aspidiol **1396**
Asterină 877
Astilbină 998
Astragalină 936
Atamantină **1832**, 1848
Atanasină 932
Atlantonă (α) 1548!
Atractilol 1526
Actractilonă 1800
Atranorină 1208
Atromentină 1226
Atrovenetină **1396**
Aubrietină 834
Aucubigenină 859
Aucubină **859**
Aucubozid **859**, 860
Aucuparină 1360
Auranetină 934
Aurantiacină 1226
Aurantiină 934, 992
Aurantiogliocladină 1228
Aurapten 1818
Aureusidină 1008
Aureusină 1008
Auroglaucină **1388**
Aurone, 863, 976, **978**, 1008, 1013
Australen 1455, 1504
Australol 1342
Aveneină 792
Averitrină 1254
Avernină 1254
Averufină 1254
Avicenină **1844**
Avicularină 960
Avobanină 878
Avobanină A 879
Azaleatină 934
Azaleină 934
Azoxiderivat 821
Azulenă **1532**
Azulene 1532
Azuleniați 1532

Baeckeol **1396**
Baicaleină 906
Baicalină 906
Baicalozid 906
Baiină 972
Balchanină 1576
Balchanolidă 1576
Balduilină 1604
Balsam de Copaiva 1962
Balsam de Peru 1962
Balsam de tolu 1962
Balsamuri **1288**, 1962
Baptigenină 922
Baptisină 922
Barbaloină **812**, 814
Barbarină 834
A_1-Barigenol 1138
Baringtogenol 1138, **1752**
A_1-Barinină 1138
Barosmină 906
Basia sapogenină 1126
Basia saponină 1126
Basseol 1752
Bauerenol 1768
Beaumontozid 1044
Beauvalozid 1060
Beierol 1646
Bekeol **1396**
Benihinol 1508
Benihiol 1508
Benzalderivați 759
Benzen 1296, 1328

Benzen-glicol 768
2-Benzil-2-hidroxi-cumaran-3-onă 1191
Benziliden-acetofenonă 863, 977
2-Benziliden-cumaranonă 863, 978
Benzil-senevol 832
Benzoat de benzil 1434
Benzoat de metil 1434
p-Benzochinonă 1217, 1218, 1219, 1228
Benzochinone 1219, 1226
Benzo-furan 1798
Benzo-α-piran **1854**
Benzo-α-pironă **1812**
Benzo-γ-pironă **1855**
Benzoxalinonă 823
Benzsisaustricină 830
Benzsisimbrină 828
β-Bergamotenă 1544
Bergamotină 1832
Bergapten 1832
Bergaptină 1832
Bergaptol 1832
Bergenină 1828
Berteroină 836
Betacianine 888, 889
Betainidină 889
Betanină **888**, 889
Betaxantine 888, 889
Betelfenol 1342
Betitol **773**
Betulă-folientriol 1710
Betulenol (α și β) 1620
Betuligenol 789
Betulină 1693, **1697**, 1780
Betulol 1620
Betulozid 794
Bieugenol 1346
Bifenili 1178
Biflorină 1640, **1662**
Biformen **1642**
Biformină 1300
Bigelovină 1604
Bigitaligenină 1054
Bigitalina lui Kraft 1054
Bilobol 1344
Biochanină A 922, 926
Bios I **776**, 777
Bipindogenină 1034
Bisabol **1546**
Bisabolen **1521**, 1544
Bisflavonoide **974**
Bixol 1 338
Bladhianină 872, 879
Bleferină 857
Boistrozid 1040
D-Boivinoză 1017, 1036, 1042, 1076
Boletol 1254
Borneol 1457, **1462**, 1463, 1512
Bornesită **780**
Bornesitol 772, **780**, 781
Boroacetatul xantonei 841
Botogenină **1102**, 1156
Bovogenină 1034
Bovozid A 1034
Bovozid D 1034
Bracteină 1010
Braileianină 1818
Brailină **1844**
Brasicină 827, 836
Brasileină 1854
Brasilină **1854**, 1856
Breină 1768
Brevifolină 1180, **1181**
Brevilagină I și II 1180, **1187**
Brevilină 1538
Briogenină 1155
Brionină **1155**
Brom-desoxi-inozitoli 783
3-Brom-flavanonă 976
Bromhidrat de carvonă 1452
Brucină 1180
Buchucamfor 1490
Bucocamfor **1453**, 1490
Bufadienolide **1016**
Bugainvileidină **889**
Bulnesol 1594
α-Bulnesenă 1590
Bupleurol 1338
Butanal **1374**
Butan-diol-2,3 1336
2,3-Butan-dionă **1390**
1-Butanol 1330
2-Butanol 1330
Buteină 1000
Butenă-(1) 1294
3-Butenil-senevol 832
1-Buten-3-metil-3-ol 1336
2-Buten-1-ol 1336
3-Buten-1-ol 1336
n-Butil-amină 826
Butilenă-(1) 1294
2,3-Butilen-glicol 1336
Butil-ftalid (n) 1888
D.Butil-senevol sec. 828
n-Butil-tiocianat **1950**
Butil-tio-crotil-senevol 836
Butină 982
Butirat de butil 1432
Butirat de etil 1432
Butirat de hexil 1434
Butirat de izoamil 1432
Butirat de octil 1434
γ-Butiro-lactonă **1875**
Butirospermol **1710**
Butrină 982
Byak-angelicină 1832
Biyak angelicol 1832

Cabreuvină 922
Cadalină 1522, **1523**, 1524
Cacogenină 1092
Cadinen (α, β, δ, ε) 1523, 1538, **1552**
Cadinol (α, β, γ) 1525, **1556**
Cadinol (δ) 1556
Cafesterol 1648
Cafestol 1632, **1633**, 1648
Cahveol 1648
Caiaflavonă **975**
Calaconă 1550
Calactină 1036
Calamen **1524**, 1552
Calamen-diol 1525, **1556**
Calamenen 1552
Calamol 1362
Calaren 1525, **1560**
Calicantogenol 850
Calicină 1888
Calicopterină 934
Calistegia-glicozid 936
Calistepină 882
Calitronă **1396**
Calofilolidă **1844**
Calosapogenină 1146
Calotropagenină 1036
Camelinină 838
Camfan **1455**, 1459
Camfen 1442, 1456, 1457, **1459**, 1464, 1504
Camferidă 934
Camferină 936
Camferitrină 936
Camferol 896, 936, 938, 979
Camferol-3-arabinozid 936
Camferol-3-diglicozid 936
Camferol-3-ramnoglucozid 936
Camferol-3-ramnozid 894
Camferol-3-robinozid, 7-ramnozid 894
Camferol-triglucozid 936
Camfol 1512
Camfor 1456, 1458, 1460, **1463**, 1514, 1953, 1965
Camfor-chinonă 1464
Camfor de Borneo 1512
Camforen (α) 1442, **1642**
Camogenină 1090, **1094**
Camonină 1094
Canabidiol 1344
Canabigerol 1470
Canabinol 1344
Canabiscetină 954
Canabiscitrină 954
Canariboivinozid 1036
Canaridicitoxid 1036
Canarigenină 1036
Canariglicozid A 1036
Canaronă 1566
Canodioxozid 1038
Canogenină 1038
Capasalină 832
Capilarină 1828
Capilenă 1298
Capilină 1304
Capronat de octil 1434
Capungulină 830
Carabronă 1606
Carajurină **885**
Carajuronă **885**
Caran **1455**, 1518
Cardanol 1342
Cardenolide 1016
Cardol 1344
α-Caren 1508
Δ^3-Caren 1442, **1461**, 1508, 1964
Δ^4-Caren **1462**, 1508, 1964
Δ^3-Caren-5,6-epoxid 1468, 1518
Carinogenol 1054
α-Cariofilen 1540, **1620**
β-Cariofilen **1538**, 1622
γ-Cariofilen **1539**, 1622
Cariofilen-(β)-oxid 1622
Cariofilină 1132, **1742**
Cariolan-1-ol **1539**
Carisonă 1526, **1566**
Carlina-oxid 1318, **1327**
Carnosol 1641
Carotinoide 871, 1440
Carotol **1535**, 1594
Carpesia-lactonă 1606
Carquejol 1451, 1484
Cartamidină 982
Cartamină 982
Carvacrol 1344
(+)-Carvenonă 1449, 1467
Carveol 1484
Carvestren **1450**
Carviolină 1254
Carvomentonă **1453**, 1490
Carvonă **1452**, 1492
Carvotanacetonă **1453**, 1467, 1492
Cascarilină **1660**
Casimirolidă 1732
Castalagină **1187**
Castanogenină 1138
Castanospermum-saponină 1138
Casticină 938
Casuarină 1190
Catalpină **859**
Catalpol 859, 860
Catalpozid **859**, 860
Catartomanită **780**
Catechină 1174, **1188**, 1189, 1193, 1195, 1908
Catechine 871, 875, 1188, 1196

Catechin-galat **1190**
Catechin-taninuri 1175, 1188, 1189, **1192**
Catechol 1328
Catenarină 1256
Catolechină 1213
Caturanină 982
Caudogenină 1038
ψ Caudostrozid 1068
Caudozid 1038
Cauren **1634**, 1635
Cavaină 1888
Caviunină 922
Cedrelonă **1710**
Cedren **1540**, 1622
Cedrină 1576
Cedrol **1541**, 1624
Cefalocromină 1864
Celastrol 1754
Celastronă 1754
Celebixantonă **1866**
Cembrenă **1632**
Centaur „3915" 1298
Centaur X_1 1316
Centaur X_3 1300
Centaur X_4 1300
Centaur Z 1300
Centaureidină 940
Centaureină 940
Centaurină 1298
Cenuină 1008
Cerberigenină 1044
Cerberină 1048
Cerberozid 1050
Cerină 1754
Cernozid 1008
Ceropten 1002, **1398**
Ceruri 1328
γ-Cesalpină 1690
Cesiozid 912
Cestină 1213
Ceto-aldehide **1388**
3-Ceto-α-fenchenă 1460
Cetofenoli 791
3-Cetoferuginol 1658
Cetoflavene **885**
Ceto-manoil-oxid 1664
Cetona anisică 1408
Cetone **1 329**, 1372
Cetone alifatice 1390, 1392
Cetone aromatice 1372, **1392**
Cetone terpenice 1447, 1451, 1510, 1511
Cetrarină 1214
Chaconină α, β și γ **1166**, 1169
Chacotrioză 1166, 1169
Chalcone 863, 875, 976, 977, **978**, 1000, 1013
Chamaecină 1788, **1793**, 1795
Chamazulenă **1533**, 1536, 1537
Chamazulenogen 1590
Chamenă 1450
Chamenol 1344
Champacol 1535, 1596
Chapparină 1888
Chavibetol 1342
Chavicol 1346
Cheirolină 838
Cheirotoxină 1074
Cheirozid A 1082
Chelin 858
Chelină **1866**
Chelinină **858**
Chelinol 858, **1866**
Chelol **858**
Cherofilină 912
Chiapagenină 1094
Chigadmaren (α) 1590
Chihlimbar (copal) 1962
Chimafilină 1240
Chinhidronă 1225
Chinizarină 1222
Chinolină 1176
Chinone 786, 810, 1210, **1217**, 1328
Chinon-flavene **885**, 1218
Chinovină 1128
Chinovoză 1128
Chivorină **1682**
Chrisină 896, 906
Chrisin-glucuronid 906
Chrisoeriol 906
Chrisosplenetină 940
Chrisosplenină 940
Cianhidrină 816
Cianhidrina acetonei 816
Cianhidrina benzaldehidei 816
Cianhidrina maltozei 910
Cianidină 871, 872, 875, 876
Cianină 872, 877
Cianomaclurină **1191**
Cianură de alil 1940, **1942**
Cianură de benzil 1940, **1942**
Cianură de fenil-propil 1940, **1942**
Cicasină **821**
Ciclamină 1140
Ciclamiretină 1140
Ciclanină 881
Ciclite **767**
Ciclitoli **767**, 768, 772, 784
Cicloartendiol **1712**
Cicloartenol 1712
Cicloarto-carpină 910
Ciclocauran **1635**
Ciclocolorenonă 1600
Cicloeucalenol 1714
Ciclofenchen **1468**
Cicloheptandionă 1786
Cicloheptanonă 1786
Cicloheptatrienă 1792
Ciclohexan 767, 768, 769
Ciclo-izopropen-mircen **1546**
Ciclolaudenol 1714

Ciclopiretrosină **1530**
Ciclopseudosapogenină 1089
Cicloze 769
Cicorigenină 850
Cicoriină 851
Cicutină 1912
Cicutol 1302
Cicutoxină 1302, 1327
Cimarigenină 1074
Cimarină 1074
Cimarol 1078
D-Cimaroză 1017, 1172
Cimen 1296, 1456
p-Cimen 1442
Cinabarină 1224
Cinamat de benzil 1436
Cinamat de cinamil 1436
Cinamat de etil 1436
Cinamat de γ-fenil-propil 1436
Cinamat de metil 1434
Cinancogenină 1157, 1162
Cinaropicrină 1606
1,4-Cineol **1454**, 1502
1,8-Cineol **1454**, 1500
2,8-Cineol 1500
1,4-Cineol-2,3-epoxid **1454**
1,4-Cineol-2,3-glicol **1454**
Cinocanozid 1038
Cinodontină 1256
Cinotoxină 1074
Ciperonă (α și β) 1526, **1568**
Cirtomină 984
Cirtominetină 984
Cirtopterină 988
Cirtopterinetină 988
Cis-inozitol 775
Citral **1446**, 1453, 1472
Citreoroseină 1256
Citrifoliol 984
Citrifoliozid 984
Citromicetină 1856
Citromitină 984
Citronelal **1445**, 1472, 1474
Citronelol **1443**, 1470
Citronetină 984
Citronină 984
Citrulal 1 015
Clausenan 1802
Clavacină 1900
Clavatină 1900
Clavatol **1398**
Clavicepsină 794
Claviformină 1900
Clavorubină 1256
Cleomină 830
Clerodină 1624
Clor-acetilene 1324
Cloratranorină 1199, 1208
Clorofilă 1013, 1442, 1454
Cloroforină 1368
Clorogenină 1094
1-Cloropent-2-en-4-ină **1326**
Clorură de antocian 873, 1012
Clorură de antocianidină 871, 873
Clorură de bornil 1456, 1457, 1460, 1965
Clorură de cianidină 872, 874, 886, 899
Clorură de izobornil 1460
Clorură de pelargonidină 872
Clorură de pinocarvil 1457
Cloven **1 539**
Cluitianol 1015
Cnicină 1576
Cnidicidină 1848
Cnidilină 1848
Cnidină 1848
Cnidium-lactonă 1888
Cofeol **1648**
Cogagenină 1096
Cohumulonă 1633, **1654**
Colchicină 1789
Colensenonă **1664**
Colesterol 1156
Colină 827
Colinină 1818
Colofoniu 1289, 1637, 1964
Columbină **1684**
Colupulonă **1654**
Composit-cumulen I 1438
Conduragenină 1170, 1172
Conduragină **1172**, 1173
Condurită **772**
Conduritol 768, **772**, 773
Confertifolină 1576
Conglomeronă **1398**
Conidendrină 1912, 1936, **1937**
Coniferină **792**, 804
Coniferozid 804
Conrigiină 830
Contortadiol **1648**
Contortolal **1648**
Convalamarogenină 1096
Convalataxol 1080
Convalatoxigenină 1074
Convalatoxină 1076
Convalatoxolozid 1078
Convalozid 1 076
Copaen **1524**, 1552
Copal cauri 1962
Copal de Camerun 1962
Copal de Congo 1962
Copal de Manila 1962
Copal de Zanzibar 1962
Copal Sierra Leone 1962
Copali **1288**, 1962
Copareolatină 1256
Copigmentare 874
Corchgenină 1074
Corchorozid 1076

Cordeauxiachinonă 1240
Coreopsină 1000
Coriamitriona 1890
Coriamitrină 1568
Coriandrol 1472
Corilagină 1178, **1187**
Corilopsină 1828
Corinbiferină 842
Corinbiferin-glicozid **848**
Cornină 860
Coroglaucigenină 1040
Coronopilină 1606
Corotoxigenină 1040
Cosină (α şi β) **1372**
Cosmen 1442, **1443**, 1470
Cosmosiină 894, 904
Costatolidă 1818
Costunolidă **1529**
Costus-lactonă 1578
Cotaepoxid 1304
Cotoină **1398**, 1814
Creosol 1346
Cresol 1346, 1813
m-Cresol 1328
Criptal 1490
Criptograndozid A şi B 1060
Criptol 1484
Criptomeridiol 1562
Criptomerionă 1550
Criptonă 1492
Criptopinonă **1662**
Criptosterol 1728
Criptostrobină 984
Criptotaenen 1443, 1470
Criptotaushinonă 1278
Crisantenonă **1462**, 1510
Crisarobină 1258
Crisaronă 1223, 1258
Crisofaneină 814
Crisofanol 1250
Cristiozid 1040
Critmen 1480
Crizantemină 872, 877
Croman **1 854**
α-Cromenă **1 854**
Cromene 1 447, **1 854**
γ-Cromenol **1 855**
Cromonă **1 855**
Cromone **1 855**
Crotil-senevol 832
Croveacină 1360
Cubeb-camfor 1556
Cubebină 1914
Cucurbitacină A 1714
Cucurbitacină B, C şi D 1716
Cucurbitacină E şi I **1716**, 1722
Cucurbitacină F 1718
Cucurbitacină G şi H 1718
Cucurbitacină J şi K 1718
Cumalină **1812**
Cumaran 1 798
Cumaranonă **1798**
Cumarină 1287, **1812**, 1820
Cumarină din Peucedanum 1820
Cumarine 849, 850, **1812**, 1906
Cumaronă 1798
Cuparan 1525
Cuparen 1525, 1624
Cuparenen 1624
Cuprenen 1525
Curcumen (α, β şi γ) 1296, **1546**
Curcumină **1398**
Curcumonă **1398**
Curvularină 1890
Curvulină 1890
Curvulol 1890
Cvangozid 1064

Dacren **1 642**
Dacridenă 1508
Dafnetină 850
Dafnetinglucozid 851
Dafnină 851
Dafnoretină 1820
Daidzeină 924
Daidzină 924
Dalbergină 1813, **1820**
Dalbergionă 1228
Damaradienonă 1697
Damarendienol **1720**, 1697
Damarendienonă 1720
Damarendiol **1720**, 1697
Damascenină 1438
Dambonită **781**
Dambonitol **781**
Damboză **776**
Damnacantal 1223, 1258
Damnacantol 1258
Darutigenol 1154, **1155**
Darutozid **1154**
Darwinol 1508
Dasmină 1606
Datiscetină 940
Datiscină 940
Daucen 1590
Daucol **1535**, 1594
Daucosterină **1015**
2,4-Decadien-1-al **1378**
Decanal **1376**
1-Decanol 1334
2-Decanonă **1390**
Decloro-griseofulvină 1806
Decusatină 842
Dehidro-anaciclină 1316
Dehidro-angustionă **1398**
Dehidro-costus-lactonă 1608

Dehidro-dieugenol 1346
Dehidro-elsholtzionă α şi β 1802
Dehidro-falcarinonă 1306
9-Dehidro-hecogenină 1096
9-Dehidro-manogenină 1098
9-Dehidro-roileanonă 1640, **1664**
Dehidro-tectol **1858**
$\Delta^{5,6}$-Dehidro-uzarigenină 1084
Delfină 879
Delfinidină 871, 872, 878
Delfinină 879
Demetil-desoxi-podofilotoxină 864
Demetil-pterocarpină 1192
Demetil-podofilotoxină 1914
7-Demetil-suberosină 1820
Demisidină 1166
Demisinină 1166
Dendrolasină 1522, **1550**
Denticulatol 1278
Depside 761, 1178, 1197, **1198**, 1210, 1211, 1328
Depsidone 1197, **1210**
Dermocibină 1258
16-Desacetil-16-anhidro-criptograndozid A 1030
16-Desacetil-16-anhidro-eriptograndozid B 1032
16-Desacetil-16-anhidro-honghelozid A 1032
16-Desacetil-16-anhidro-oleandrină 1032
Desacetil-digacetigenină 1158
Desacetil-digacetinină 1159
Desacetil-digilanid A 1050
Desacetil-digilanidă B 1058
Desacetil-lanatozid 1019
Desacetil-oleandrină 1054
Desacetoxi-matricarină 1608
Desarogenină 1042
Desarozid 1042
Desaspidină 1372, 1400
Descloro-nor-nidulină 1213
Desgluco-digitalinum-verum 1058
Desgluco-ericordină 1054
Desgluco-lanatozid 1019
Desgluco-mubenină A 1134
Desgluco-transvalină 1070
5-O-Desmetil-citromitină 986
Desmetoxi-canugină 940
Des-O-metil-icariină, 942
Des-O-metil-icaritină 942
Desmetoxi-mateucinol 986
Desmotroposantonină 1527
2-Desoxi-glicozizi 1028
6-Desoxi-glucide 1017
2,6-Desoxi-glucide 1017
Desoxi-inozitoli 774
Desoxi-lapacol, 1240
Desoxi-nitro-inozitoli 784
Desoxi-podofilotoxină 1914
Desoxi-schizandrină **1939**
Desoxi-scilitol 775
$\Delta^{3,5}$-Desoxi-tigogenină 1098
Desoxi-vitexină 772
Dextro-pimarinal **1662**
Dhurină 820
Diacetil **1390**
Dialil, 1294
Diantrachinone 1223, 1272
Diantrone 812, 813
Diapigenil 975
Diatretină 1308, 1316, 1318
Diazometan 887
Dibenzal-D-sorbitol 759, 765
Dibenzo-chinone 1236
Dibenzo-furan **1798**
6,6-Dibromindigou 822
Diciclohexil-carbodiimidă 1199
Diclorhidrat de silvestren 1461
Dicojato-cadmiu 1850
Didepside 1200
Difugenină 1042
Digacetigenină 1158
Digacetinină 1157, **1159**
Digalogenină 1098
Digalonină 1098
Digeranil **1693**
Digifoleină 1159
Digifologenină 1158
Digilanidă A şi B, 1046, 1056
Digilanidă C 1052
Digilanide 1024
Digină 1102
Diginatigenină 1042
Diginatină 1019, 1042
Diginatozid 1042
Diginigenină 1157, 1158
Diginină 1157, **1159**
D şi L-Diginoză 1017, 1028, 1159, 1161, 1163
Digiprogenină 1160
Digipronină 1161
Digipurpurină 1159
Digipurpurogenină 1158
Digistrozid 1044
Digitalină 1016
Digitalina lui Nativelle 1044
Digitaloide 1016
Digitalonină 1159
D-Digitaloză 1017, 1030, 1159, 1161
Digitanol-glicozizi 1013, 1157
Digitanoli 1157
Digitoflavonă 910
Digitogenină 1100
Digitoluteină 1258
Digitonină 1091, 1100, 1171, 1172
Digitoxigenină 1017, 1044
Digitoxigenin-glucometilozid, 1044
Digitoxină 1019, 1044
D-Digitoxoză, 1017, 1019, 1157, 1159
Diglucozidul acidului luteic, 857

Digoxigenină 1050
Digoxigenin-bis-digitoxozid 1052
Digoxigenin-mono-digitoxozid, 1052
Digoxină 1019, 1050, 1052
Dihidro-agarofuran **1531**
Dihidro-benzopiran **1854**
Dihidro-camferol 982
Dihidro-cardenolidă 1023
Dihidro-carveol 1486
Dihidro-carvonă **1453**, 1492
Dihidro-cavaină 1890
Dihidro-chalcone 792, 899
Dihidro-ciclopiretrosină **1530**
Dihidro-condurită 773
Dihidro-conduritol 772, **773**
Dihidro-costulonidă 1529
Dihidro-cumarină 1812, **1820**
Dihidro-cumaronă 1798
3,4-Dihidro-5,9-dihidroxi-dihidro-furano-izocumarină 856
β-Dihidro-elscholtzionă 1447
Dihidro-fisetină 988
Dihidro-fumigatină 1346
Dihidro-gedunină 1722
Dihidro-helenalină **1537**
Dihidro-hidroxi-eremofilonă 1568
Dihidro-iononă α și β 1447, 1494
2,3-Dihidro-3-metil-6-fenil-γ-pironă **1852**
Dihidro-metisticină 1890
Dihidro-mexicanină E 1608
Dihidro-miricetină 980
Dihidro-mirtenol 1508
Dihidro-morină 986
Dihidro-partenolidă **1530**
Dihidro-pinol 1500
Dihidro-plumericină (β) 1892
Dihidro-prunetină 1000
Dihidro-quercetină 996
Dihidro-robinetină 986
Dihidro-samidină 1834
Dihidro-sapogenină 1087
Dihidro-tanacetin, 1480
Dihidro-α-terpineol, 1482
Dihidro-timochinonă 1492
Dihidro-tujopsen, 1524
Dihidroxi-caurenolid **1634**
5,6-Dihidroxi-ciclohexadien-1,3 768
1,2-Dihidroxi-3-ciclohexenă trans 773
p, p′-Dihidroxi-dicinamoil-metan 1400
2′,6′=Dihidroxi-4,4′-dimetoxi-β-fenil-propiofenonă 1400
Dihidroxi-eremofilonă 1526
3-(α, β)=Dihidroxi-etil-izocumarină 1828
3,4-Dihidroxi-flavani 871
2′,4-Dihidroxi-4′-metoxi-chalconă 1002, 1400
2′,6′,-Dihidroxi-4′-metoxi-β-fenilpropiofenonă 1400
4′, 5-Dihidroxi-7-metoxi-8-(1,2, 3, 4, 5, pentahidroxi-pentil)-flavonol 942
4,9-Dihidroxi-perilen-3, 10-chinona 1284
1,7-Dihidroxi-xantonă 848
Diizopropil-cetonă **1390**
Dilactona acidului sceleranecinic 1892
Dilactona acidului valoneic 1181
Dilapiol 1360
Dimetil-acetofenonă 1465, **1466**
1,4-Dimetil-azulenă 1522
2,7-Dimetil-cadalină 1523
Dimetil-cetenă 818
2,2-Dimetil-ciclohexanonă 1454
4,-Dimetil-7-dehidroxi-podofilotoxină 1916
Dimetil-eter al timohidrochinonei 1360
1,7-Dimetil-fenantren 1640
Dimetil-floroacetofenonă 1400
1,7-Dimetil-9-hidroxi-fenantren 1640
3,4-Dimetil-8-hidroxi-izocumarină 1828
O-Dimetil-latifolină **1813**
2,6-Dimetil-7-octen-4-onă 1474
Dimetil-β-propiotetină **1946**
Dimetil-sulfonă **1948**
3,4-Dimetoxi-acetofenonă **1394**
p-Dimetoxi-benzen 1366
2,6-Dimetoxi-chinonă 1228
5,6-Dimetoxi-flavonă 908
Dimetoxi-izolaricirezinol 864, **1916**
3,5-Dimetoxi-stilben 1368
Dimircen 1442, **1642**
Dinactină 1905
Dinaftochinone 1248
Dioli **1336**
Dioschinonă 1240
Dioscină 1100
Dioscorea-sapogenină 1100
Dioscorea-sapotoxină 1100
Diosfenol **1453**, 1490
Diosgenină 1090, 1100, 1156, 1169
Diosmetină 906
Diosmină 906
Dipenten **1448**, 1457, 1476, 1964
Diploicină 1213
Diplopten 1693, 1698
Diramnozidul acidului di-l-β-hidroxi-capri-nic, 790, 796
Distemonantină 942
Distilină 996
Disulfură de alil **1948**
Disulfură de alil-propil **1948**
Disulfură de butil-penten-(1), **1948**
Disulfură de dimetil, **1948**
Disulfură de izobutil -propenil **1948**
Disulfuri **1948**
Diterpeni 1441, **1631**
Diterpenoide 1124, **1630**, 1638, 1964
Diterpenoide oxigenate **1632**
Divanilil-tetrahidrofuran 1916
Divaricozid 1064
Dividivi 1194

Divostrozid 1064
Dizodalină 1212
n-Docosan 1292
13-Docosen-1-ol 1338
Dodecanal **1376**
1-Dodecanol 1334
2-Dodecen-1-al **1378**
Dolabrină β 1788, **1792**, 1795
α-Dolabrinol 1795
Dracorodină **885**
Dracorubină **885**
Drevogenină 1170, **1172**
Drevozid A 1172
Drimenină 1578
Drimenol 1525, **1558**
Droseronă 1240
Drosofilină C 1308
Drosofilină D 1308
Drosofilină E 1308
Dulcită **762**
Dulcitan 763
Dulcitol 758, 760, **762**, 763
Dumortierigenină 1140
Dunionă **1220**, 1223, 1240
3, 8, 13-Duvatrien-1,5-diol **1635**
4,8,13-Duvatrien-1, 3-diol **1635**

Ebelin-lactonă 1140
Echinacozid 789, 796
Echinocistis-saponină 1130
Echujină 1044
Edulină 1806
Egomacetonă 1802
Egonol 858, **1806**
11-Eicosen-1-ol 1338
Elagorubină **1180**
Elagotaninuri 1175, 1177, 1186, **1187**, 1188
Elatericină A și B 1722
Elaterină 1724
Eldrină 964
α-Elemen 1522
β-Elemen **1546**
Elemicină 1362
Elemol 1522, **1548**
Elenolid 1892
Eleuterină 1220, **1242**
Eleuterinol 1851, **1866**
Eleuterol 1892
Eliotinol **1650**
Elsholtzionă 1447, 1802
Elsinocrom A, 1284
Embelină 1228
Embelia chinonă 1228
Emicimarină 1062
Emodin-antrano 1260
Emodin-antronă 814, **1260**
Emodină 815, 1223, **1260**
Emodin-ramnozid 814
Empetrină 879
Emulsină 788, 793, 813, 817, 821, 859, 862,
  1020, 1182
Endocrocină 1260
5-Endo-hidroxi-camfor **1464**
Endotiamină 1276
Engeletină 982
Ensatină 881
Epanorină 1904
Epiafzelechină **1190**
Epiasarină **1939**
Epicamfor **1464**
Epicatechină 875, **1188**, 1189, 1195
Epicatechin-galat 1195
2-Epicurcubitacină B 1724
3-Epi-digitoxigenină 1052
Epifridelinol 1754
Epigalocatechină **1190**, 1195
Epigalocatechin-galat 1195
Epiinozitol 770, 775
Epimanool **1650**
C_{25}-Epimerul gitogeninei 1110
C_{25}-Epimerul manogeninei 1110
C_{25}-Epimerul samogeninei 1108
C_{25}-Epimerul smilageninei 1118
C_{25}-Epimerul tigogeninei 1110
C_{25}-Epimerul yucageninei 1106
Epi-mezo-inozoză 769, 770
Epipinorezinol 1918
Episamogenină 1122
Episesamină 1912
Episeringarezinol 862, 866
Epoxid de betulină **1697**
1,5-Epoxidul carotolului **1535**
Epoxi-glutinan 1756
Epoxizi acetilenici 1304
Equisetină 936
Equisporol 942
Equisporozid 942
Eremofilenolidă 1578
Eremofilonă 1526, 1568
Ergochrisină **1866**
Ergoflavină **1868**
Eriantină 944
Ericalină 798
Ericanozid 1076
Ericină 960
Ericordigenină 1054
Ericordină 1054
Eriocitrină 988
Eriodictină 988
Eriodictiol 977, 988
Eriodiction 990
Eripestrină 828
Erisimosol 1080
Erisimozid 1076
Erisolină 838
Eritrină 761
Eritrită **761**

Eritritol 760, **761**
Eritro-centaurină 854
Eritro-diol 1142, 1756
Eritro-galacto-octitol 760, **766**
Eritro-glaucină 1260
Eritroză 761
Eritruloză 758, 761
Ermolactonă **1684**
Erosnină 1834
Erucină 836
Escigenină 1142
Escină 1142
Esculetină **850**, 1848
Esculină 851
Esdragol 1364
Estafiatină 1608
Ester chamomilic, 1312
Ester dehidro-matricaric (cis şi trans) 1312
Ester 8-α, β-dihidro-matricaric, cis 1312
Ester hexahidro-matricaric 1438
Ester lachnofilic **1291**, 1310
Ester matricaric **1291**, 1312, 1326
Esteri 1373
Esteri acetilenici 1310
Esteri ai acidului metacrilic 1434
Esteri borici 757, 1223
Esteri fosforici ai mezo-inozitolului 778, 783
Estragol 1362, 1364
Etan 1290
Etanal **1374**
Etanol **1330**
Etenă 1290
Eter dimetilic al acidului elagic 1179
Eter dimetilic al esculetinei 1820
Eter β-metilic al acidului orselic **1199**
Eter trimetilic al acidului elagic 1179
Eteri fenolici 1287, **1328**
Eteri metilici ai ciclitolilor 772, 780
Etil-n-amil-carbinol 1332
Etil-amil-cetonă **1392**
Etil-fenchol 1516
α-Etil-D-galactozid 789
β-Etil-primverozid 789
Etil-senevol 828
Etil-vanilină **1384**
p-Etoxi-fenol 1346
Eucaliptol **1454**, 1500
Eucarvonă 1452, **1453**, 1500
Eudalină 1522, 1523, **1525**
Eudesmină 1918
Eudesmol (α, β şi γ) 1525, **1562**
Eufol 1693 1694, **1724**
Euforba-dienol 1726
Euforbol 1726
Eugenină **1868**
Eugenitină **1868**
Eugenol 792, 1287, 1328, 1348, 1539, 1953
Eugenonă 1400
Euparină 1806
Eupatorio-picrină 1531, 1578
Euxantogen 848
Euxantonă 842, 848
Evodionă 1858
Evodionol 1858
Evodonă 1808
Evomonozid 1046
Evonogenină 1044
Evonozid 1046
Evotriozid 1046
Exaltolidă 1875, **1892**
5-Exo-hidroxi-camfor, **1464**
Expansină 1900

Fabiatrină 853
Fagarol 1918
Fagucetină 908
Falacină 1262
Falacinal 1262
Falacinol 1262
Falcarin-dionă 1306
Falcarinolonă 1036
Falcarinonă 1306
Faradiol 1770
Farerol 988
Farnesal 1520
Farnesen 1294, **1469**, 1544
Farnesiferol 1542, 1624, 1626, 1834
Farnesol, 1469, **1520**, 1544
Faseolunatină 819
Faseomanit **776**
Fecomină 1246
Felamuretină 988
Felamurină 988
Felandral **1451**, 1490
α-Felandren **1449**, 1476
β-Felandren 1442, **1449**, 1476
Felopterină 1834
Fenantridină, Felorchistină 1262
Fenantrachinone 1217, 1223, 1278
Fenchan **1455**, 1460
Fenchenă **1460**
α-Fenchenă 1506
Fenchol 1514
Fenchonă 1465, 1516
Fenicină 1236
Fenicularină 960
Feniculină 1362
Fenil-acetaldehidă **1382**
Fenilcarbinol 1338
2-Fenil-croman 863
2-Fenil-α-cromenă 863, 871
2-Fenil-cromonă 863, 889
3-Fenil-cromonă 889
6-Fenil-cumalină 1814

Fenil-cumarine 849
2-Fenil-dihidro-cromonă 863
4-Fenil-5,7-dihidroxi-6-izovaleril 8-izopentenil-cumarină 1822
2-Fenil-etanol 1338
Fenil-etil-senevol 834
Fenilhidrazone 782
Fenil-naftalină 1908
5-Fenil-2-oxazolidintionă 834
Fenil-propan **1329**
3-Fenil-propanol 1340
Fenil-propenă 791
3-Fenil-2-propen-1-ol 1340
Fenil-propil-senevol 836
Fenil-senevol 832
Fenol 898, 1328, 1348, 1813
Fenoli 785, 789, 841, 1176, **1328**
Fenoloxidază 811
Fenoxazone 1218, 1224
Fereirină 998
Fernen 1693, 1698
Feronia-lactonă 1822
Feruginol 1630, 1636, **1640**, 1650
Ficaronă 1284
Fichtelită, **1642**
Ficită **760**
Ficusină 1840
Filantină 820
Filantol 1770
Filigenină 866
Filigenol 866, 1940
Filirină 867
Filirozid 867
Filocladen **1631**, 1642
Filocladină 849
Filodulcină 854, **1828**
Finitină 1578
Fiscionă 1223, **1262**
Fiscion-antranol A și B 1262
Fisetină 944, 1193
(-)Fisetinidol 890
Fitadiene 1633
Fitază 779
Fitină **778** , 779, 783, 784
Fitol **1633**
Fitolacagenină 1142
Fitolacanină **889**
Fitolacatoxină 1142
Fitosteroli 1014, 1692
Fitosterolină 1014
Fitosteroline 1014
Flavan 863, 1174, 1188
Flavan-3,4-diol 886
Flavani 863, **871**, 1191
Flavanomarcină 979
Flavanon-4 863
Flavanone 863, 875, **976**, 977, 980
Flavanon-glicozizi 894
Flavanonol 976
Flavanonoli 888, 976, 980
Flavanon-sintează 978
Flavasperonă 1868
Flaven-3 863
Flavenă 885
Flaven-2-on-4 863
Flavenonă 1402
Flaviolină **1242**
Flavocavină A și B 1402
Flavocianine 889
Flavoglaucină **1386**
Flavonă 889, 896, 898, 902, 976
Flavone 786, 849, 863, 871, 873, **889**, 976, 1012
Flavonoide, 786, 792, **863**, 870, 885, 1012, 1175
Flavanoli 873, 889, 897, 932, 976
Flavoschirină 1264
Flindisol 1726
Flobafene 1175, 1189, 1190, 1193
Floraspidinol 1372, **1402**
Floraspină 1372, **1402**
Floraspironă 1372
Floretină 793
Floribundozid 994
Floridozid 794
Floridozid-α-manozid 794
Florină 793
Florizină **793**, 808
Floroglucină 841, 870, 784, 1189, 1348, 1372
Floropironă, 1372, **1852**
Fochienol **1548**
Folinerină 1058
Fomazarină 1242
Fonsecină 1868
Formiat de amil 1430
16-Formil-gitoxină 1054
Formononetină 928
Forsitia-glucozid 960
Forsitigenol 866
Forsitină 867
Fotaren **1644**
Fotocitral A și B 1446
Fragarină 882
Frangula-emodină 813, 1260
Frangularozid **812**, 814
Frangulină 814
Frangulozid **812**, 814
Franklinonă 1858
Fraxetină 852
Fraxidină 850
Fraxină 853
Fraxinol 850
Fridelen **1697**
Fridelină **1697**, 1756
Fridolină 1756
Fructoză 764, 765, 782, 784, 792, 1124
Frugozid 1040
Frutescină 1314
Frutescinol-acetat 1314

Frutescinonă 1314
Ftiocol 1242
Fuegină **1529**
Fujenal **1634**, 1635
Fulvo-plumierină **1834**
Fumigatină 1230
Furan 1798
Furano-acetilene 1318
6,7-Furano-cumarină **1812**
7,8-Furano-cumarină **1812**
Furano-cumarine **1812**, 1830, 1848
Furano-eremofilonă, 1580
Furano-o-naftochinonă, 1223
Furano-petasină 1580
Furano-sesquiterpenoide 1521, 1531
Furcatină 792, 808
Furfurol 1372, 1802
Furocumarină 857
Furocumarine 854
Furoguaiacină 1938
Furoizocumarine 856
Fusaroschirină 1272
Fusarubină 1219, **1242**
Fusarubinogen 1242
Fuscină 1230
Fustină 944, 988
Fustintanidă 944

Gafrinină 1580
Galactinol 778
Galactit **762**
Galactoză 762, 763, 872, 1090, 1124
Galactozidul mezoinozitolului 789, 796
Galangină 944
Galbacină 1918, 1940
Galbanol 1594
Galbelgină 1920, **1937**
Galben de India 848
Galbulină 1920, 1940
Galcatină 1920, 1940
Gale 1194, 1789
Galeină 947
Galetină 944
Galgravină 1922, **1937**, 1940
Galicentozid 851
Galiosină 814
Galocatechine **1190**, 1195
Galocatechingalat **1190**, 1195
Galoflavină **1848**
Galoil-glucoze 1182, 1183, 1185
Galotaninuri 1175, 1177, **1182**, 1198
Galuteolină 912
Gamatină 908
Gangaleoidină 1214
Garcinină 908
Gardenină 944
Gariină, Garrya alcaloid 1641
Gaulterină 804, 1287
Gazarină **1384**
Gedunină 1726
Geigerină 1608
Geigerinină 1608
Geijeren 1522, **1546**
Geijerină 1822
Geină 792, 804, 1287
Gelatină 1176
Gencvanină 908
Genine **1016**, 1157
Genipină 861, **1906**
Genisteină 924
Genisteol 924
Genistină 924
Gentianină 879
Gentiină **841**
Gentiobioză 816, 817, 872
Gentiopicrină **860**
Gentiopicrozid 858, **860**
Gentiozid **841**
Gentisină **841**, 842, 848, 879
Gentisin-chinonă 1230
Gentozid 848
Gentrogenină **1102**, 1156
Geozid 804
Geranial (citral a) 1446, 1472
Geranil-acetonă trans și cis 1447
Geraniol 1443, **1444**, 1472
Germacran, **1539**
Germacrol 1536, 1568
Germacrol-cetonă 1600
Germacronă 1523, 1536, **1539**, 1568
Germanicol 1758
Gesneridină 876
Gibereline 1639
Ginkgetină **974**, 975
Ginkgol 1348
Gipsofilasaponină 1144
Gipsogenină 1144
Gipsozid 1125, 1144
Gitagenină 1144
Gitaginsponină 1144
Gitaloxigenină 1054
Gitaloxină 1054
Gitogenină 1102
Gitonină 1102
Gitorină 1056
Gitostină 1056
Gitoxigenină 1021, 1022, 1054
Gitoxină 1019, 1054
Gleditsină 892
Glicerol 757, **759**, 760, 789
Glicero-mano-octuloză 766
Gliceroinozitofosfatidă 779
Glicifilină 808
Glicirhetină 1130
Glicirhizină 1130
Glicoalcaloizi 816, 821, **1164**

Glicoalcaloizi de tip cerveratrum 1169—1170
Glicoalcaloizi de tip jerveratrum 1169—1170
Glicoalcaloizi din Solanum **1164**
Glicoalcaloizi din Veratrum **1169**
Glicocrisaronă 814
Glicoflavone 895, 972
Glicolipide 789
Glicosmină 791, 798
α-Glicozidază 788
β-Glicozidază 788, 817, 1018, 1019, 1020
Glicozid B 1128
Glicozid de tip „proto" 1090
Glicozid P 1112
Glicozidul acidului furo-cumarinic **857**
Glicozidul acidului β-hidroxi-α-metil-butiric 796
Glicozidul fiscionei 815
Glicozidul picropodofilinei 867
Glicozidul purpurinei 814
Glicozizi 759, **785**, 1024, 1219, 1328, 1692
Glicozizi α și β **785**, 788, 1018
C-Glicozizi, 786
N-Glicozizi 786, 816
O-Glicozizi 785, 895
S-Glicozizi 786
Glicozizi ai acizilor hidroxibenzoici 802
Glicozizi ai alcoolilor aromatici și ciclici 791, 794
Glicozizi ai alcoolilor și fenolilor 786, **789** 793, 802
Glicozizi ai chinonelor, 786, **810**
Glicozizi ai cianhidrinelor 816, 818
Glicozizi ai cumarinelor, 786, **849**
Glicozizi ai fenolilor 788, 798
Glicozizi ai glicerolului 789, 794
Glicozizi ai hidroxi-acizilor 790, 796
Glicozizi ai lignanilor 786, **862**
Glicozizi ai polialcoolilor 789, 794
Glicozizi ai purpurogalinei 810
Glicozizi ai senevolilor **824**
Glicozizi ai xantonelor 786
Glicozizi benzoxazinonici 821
Glicozizi cardiotonici 1013, **1016**, 1157
Glicozizi cianogeni, 786, **816**
Glicozizi cu azot 786, **816**, 821
Glicozizi cumaronici 849, **857**
Glicozizi cu sulf, 786, **824**
Glicozizi digitanolici 1013, 1024, **1157**
Glicozizi-dihidro-chalconici 791, 793, 806
Glicozizi diterpenoidici **1154**
Glicozizi emodinici 812
Glicozizi fenil-propenici 791, 804
Glicozizi fenolici **791**, 792, 798, 808
Glicozizi flavonici **889**, 895
Glicozizi flavonoidici 786, **863**, 870, 1012
Glicozizi piranici 849
Glicozizi pseudo-cianogeni 816, **818**
Glicozizi rubiadinici **813**
Glicozizi steroidici 786, 816, **1013**
Glicozizi steroidici C_{21} **1157**
Glicozizi terpenoidici **1124**
Glicozizi triterpenoidici 1127
Glicozizi xantonici 840, **841**
Glicozurie 793
Glicorosină 1230
Gliptali 767
Globicină 1610
Globulol **1535**, 1594
Gloriosal **1015**
Glucide rare 1157
Glucitol **764**
Gluco-aceto-vanilonă 802
Gluco-alisină 838
Gluco-arabină 838
Gluco-aubrietină 834
Gluco-barbarină **825**, 834
Gluco-benzo-sisimbrină **827**
Gluco-benzsisaustricină 827, 830
Gluco-benzsisimbrină 828
Gluco-berteroină 836
Gluco-brasicanapină 832
Gluco-brasicină **827**, 836
Gluco-camelinină 838
Gluco-caparină 824, 828
Gluco-capasalină 832
Gluco-capungulină 830
Gluco-cheirolină 838, 1941
Gluco-chinacetofenon-O-metil 802
Gluco-cleomină 830
Gluco-cohlearină 824, 828
Gluco-conringiină **825**, 830
Gluco-distilină 998
Gluco-eripestrină 828
Gluco-erisolină 838, 1941
Gluco-erucină 836
Gluco-frangulină **812**, 814
Gluco-frangulină redusă 812, 814
α-Gluco-galină **1182**
β-Gluco-galină **1182**
Gluco-gencvanină 908
Glucogito-fucozid 1056
Gluco-helveticosol 1080
Gluco-hesperina 838
Gluco-hirsutină 838
Gluco-iberină 836
Gluco-ibervirină 836
Gluco-jiaputină 830
Gluco-lepigramină 834
Gluco-limnantină 834
Gluco-malcolmiină 828
D-Gluco-metiloză 1017
Gluco-napină, 832, 1941
Gluco-nasturtiină 834

Gluco-peonol 802
Gluco-putranjivină 828
Gluco-rafamină 836
Gluco-rafenină 838
6-Gluco-ramnozidul morindonei 815
Gluco-rapiferină 832
Gluco-seilaren A 1020, 1024, 1070
Gluco-sisaustricină **827**, 830
Gluco-sisimbrină **825**, 828
Gluco-sulforafen 838
Gluco-tropeolină 832
Gluco-vanilină 802
Gluco-verodoxină 1054
D-Glucoză 764, 788, 791, 812, 824, 849, 862, 1177
Glutinonă 1750
Gmelinol 1922
Gofruzid 1040
Goitrină 827, 832
Gomfogenină 1058
Gomfozid 1058
Gosipetină 901, 946, 1012
Gosipină 946
Gosipitrină 946
Gosipol **1388**
Gracilină 1100
Gracilozid 1046
Graianatoxină I, II și III 1610
Graianol **1650**
Grandidentatină 796
Grandidentol 797
Gratiogenină 1144
Gratiolină 1144
Gratiozid 1144
Graveobiozid A 894, 912
Graveobiozid B 906
Griseaxantonă 842
Griseofulvină 1808
Guagenină 1132
Guaiacină 1937
Guajacol 1328, 1348
Guajanolide 1536
Guajazulenă **1532**, 1533, 1536, 1590
Guajen (δ, I și II) 1592
Guajol **1535**, 1596
Guajoxid 1602
Guibourtacacidină 890
D-Gulo-metiloză 1017, 1034, 1054, 1074
L-Guloză 758, 765
Gummosogenină 1144
Gurjenen (gurjunen) α, **1533**, 1592
Gurjenen (gurjunen) β 1560
Gutilactonă, β **1904**

Halfordină 1834
Hamameli-tanin **1185**
γ-Hammameli-tanin **1185**
Hamameloză 1185
Hanugină 946
Harunganină 1402
Hecogenină 1090, **1104**, 1156
Hedeomol 1406
Hederacozid A, 1146
Hederagenină 1146
Hederidină 1146
Hederină 1146
Helenalină **1537**, 1610
Helenină 1574
Heliotropină **1382**
Helmintosporal 1626
Helmintosporină 1264
Helveticozid 1076
Hemateină 1854
Hematoxilină **1854** ,1860
Hemloctanin **1191**
Hemocorină 810
Henă, 1220, 1246
n-Hendecan, 1292
n-Heptacosan 1292
n-Heptan, 1292
Heptanal **1374**
Heptan-3,4-dioximă, 1940, **1944**
1-Heptanol 1332
2-Heptanol, 1332
2-Heptanonă **1390**
2-Hepten-1-al **1376**
Heptite 757
Heptitoli, 757, **765**
Heptoli 757
Heraclenină 1836
Heraclină 1832
Herbacetină 946
Herbacitrină 946
Hernandionă **1912**
Herniarină 1822
Hesperetină 990
Hesperidină 990, 1225
Hesperitină 990
Heterolupeol 1772
Hexaciclitoli 772, **775**
n-Hexacosan 1292
Hexadecan-1-ol 1334
Hexaep-oxisqualen 1693
Hexahidro-humulen **1540**
Hexahidroxi-benzen 778
Hexahidro-zingiberen 1522
Hexanal **1374**
1-Hexanol 1332
Hexena-(2), 1290
2-Hexen-1-al, **1376**
3-Hexen-1-ol-cis 1336
Hexite **762**
Hexitoli 757, 758, 759, **762**
Hexitoli ciclici 767
Hexoli, 757, **762**
Hibiscetină 946
Hibiscină 880

Hibiscitrină 946
Hidrangenol 849, 854
Hidrangină 852
Hidrocarbura lui Diels **1087**, 1164, 1165
Hidrocarbura lui Yacobs, **1171**
Hidrocarburi acetilenice 1287, **1290**, 1298
Hidrocarburi alifatice 1287, 1292
Hidrocarburi aromatice 1287, 1296, 1328
Hidrocarburi azulenice **1533**
Hidrocarburi olefinice 1287
Hidrochinonă 1219, 1348
Hidrochinone 1218
Hidro-cotoină 1402
Hidro-cromenă 1447
Hidro-fuscină **1834**
α-Hidro-juglonă 811 1356
Hidro-nootcatinol 1796
Hidroperoxid de α-pinen 1455, 1457
Hidro-urushiol 1356
o-Hidroxi-acetofenonă 898, 1328, 1404, **1855**
p-Hidroxi-acetofenonă 1404
Hidroxiacizi acetilenici 1308
Hidroxi-aldehide 1372, **1388**
2-Hidroxi-antrachinonă 1264
α-Hidroxi-antrachinonă 1222
Hidroxi-antronă 812, 1221, 1222
Hidroxi-balchanolidă 1580
p-Hidroxi-benzil-senevol 834
p-Hidroxi-benzofenonă 1404
3-Hidroxi-2-butanonă 1390
Hidroxi-camfanonă 1464, 1465
Hidroxi-caurenolid **1634**
Hidroxicetone 769, 1304, 1372
Hidroxi-chalcone 1874
o-Hidroxi-chavicol 1350
p-Hidroxi-cinamoil-feruloil-metan 1404
Hidroxi-clerodină 1624
Hidroxi-costunolidă 1580
Hidroxi-damarenonă **1726**, 1697
Hidroxid de β-carboxietil sulfoniu **1948**
4-Hidroxi-dihidro-agarofuran **1531**
7-Hidroxi-4,6-dimetil-ftalidă **1834**
2-Hidroxi-4,6-dimetoxi-chalconă 1404
5-Hidroxi-7,4′-dimetoxi-flavonă 910
Hidroxi-droseronă 1244
ω-Hidroxi-emodină 1256
12-α-Hidroxi-13-epimanoil-oxid **1666**
Hidroxi-epimanool **1650**
Hidroxi-eremofilonă 1526, **1570**
3-Hidroxi-flavani 871
3 și 5 -Hidroxi-flavanone 886, 977
5-Hidroxi-flavonă 908
3-Hidroxi-flavone 886, 889
Hidroxi-germacran **1539**
2-Hidroxi-glicozizi, 1018
Hidroxi-hidro-izoduniol 1221
Hidroxi-hidro-lapacol 1220
Hidroxi-hopanonă 1780
3-Hidroxi-izoflavonă 889
Hidroxi-izohelmintosporină 1256
Hidroxi-matairezinol 1922
3-Hidroxi-2-metil-antrachinonă 1264
4-Hidroxi-2-metil-antrachinonă 1264
5-Hidroxi-7-Metil-2,3-dihidronaftochinonă 1244
7-Hidroxi-8-metil-flavonă 901
8-Hidroxi-3-metil-izocumarină 1830
3-Hidroxi-5-metil-piridină 1171
2-Hidroxi-5-metoxi-acetofenonă 1404
2-Hidroxi-4,6-metoxi-chalconă 1002
Hidroxi-metoxi-xantone **840**
Hidroxi-nitrilază 817
3-Hidroxi-γ-pironă **1849**
3-Hidroxi-pirone 1851
Hidroxi-resveratrol 1368
Hidroxi-solanidină 1167
2-Hidroxi-stacha-1,15-dien-3-onă **1652**
3-Hidroxi-stacha-15-en-2-onă **1652**
4-Hidroxi-stilben 1368
Hidroxi-stilbeni 1329
16-Hidroxistrofantidină 1058
Hidroxi-totarol **1652**
7-Hidroxi-5, 8, 4′-trimetoxi-flavonă 897
Himachalen (α și β) 1538, 1592
Himenteren 1443, 1470
Hinesol 1526, 1596
Hinochinină 1924
Hinoki-flavonă 975
Hinokiol **1652**
Hinokionă 1652
Hinokitol 1797
Hipericină 1284
Hiperină 960
Hiperozid 960
Hiptagină 816, **818**, 821
Hiptolidă **1834**
Hirsutidină 880
Hirsutină 838, 880
Hisopină 1002
Hisopin-aglicon 1002
Hispidină 1814
Hispido-genină 1064
Histazarin-2-O-metil, 1264
Holadisonă 1160
Holigarna-lactonă **1834**
Homoarbutină 791, 798
Homocamfor-chinonă **1464**
Homoeriodictiol 990
Homofereirină 998
Homo-olestranol 1756
Homoorientină 972
Homopterocarpină **1192**
Homoterpenil-metil-cetonă 1461
Homovitexină 895
Honghelină 1046
Honghelozid A și B 1060

Honghelozid C 1060
Hopan 1695
Hormoni steroidici 1124, 1156, 1169
Hoyin 1015
Humbertiol, 1924
Humulan **1540**
Humulen, α şi β ,1538, **1540**, 1620
Humulen-diepoxid 1626
Humulen-monoepoxid 1626
Humulinone **1634**
Humulonă 1633, **1634**, 1654

Iangonină 1852
Ibamarină 1722
Iberină 836
Ibervirină 836
Icariină 948
Icaritină 948
Ichtinonă 924
Icterogenină 1146, 1758
Idaină 872, 877
Idită **763**
Iditol 758, 760, **763**
Idoză 763
Ilangen 1554
β-Ilangen 1554
Ilicicianină 877
Imperatorină 1836
Imperatorin-oxid 1840
Incarnatrină 962
Indican 821, 822
Indicaxantină 889
Indicină Indigo 821, 822
Indol 1940, **1942**
Indoxil 821, 822
Inofilolidă **1846**
Inozamine 782
Inozite 768
Inozitol 768, 769, 772, 775, 776, **777**, 780
Inozitoli 768, 769, 772, **775**, 782, 783
Inozoze 770, 775, 777
Intermediozid 1070
Intermedol 1570
Iodură de sinapină 1438, 1940
Iononă α şi β 1446, **1453**, 1494
Ipomeamaronă 1799, 1802, 1804
Ipomeanină 1802
Ipuranol 1015
Iresină 1580
Iridină 924
Iridoidal 858
Iridoide 858
Iridoschirină 1274
Irigenină 924
Irisolonă 926
Ironă α, β şi γ **1453**, 1494
Islandicină 1266
Itaconitină 1804
Ivalină 1582
Ivasperină 1582
Izalpinină 948
Izoamigdalină 817, 818
Izoarborinol 1697
Izoartemisia-cetonă 1474
Izoartocarpină 910
Izoascaridol 1454
Izoatlanta-lactonă 1582
Izobalchanolidă 1576
Izobergapten 1836
Izobetanidină 889
Izobisabolen **1546**
Izoborneol 1456, 1462, 1460, **1514**
Izobutanol 1330
2-Izobutil-4-metil-tetrahidro-piran **1906**
Izobutrină 1000
Izo-ε-cadinen 1554
Izocamfan **1455**
Izocariofilen **1539**, 1622
Izocarneagenină 1104
Izocartamină 982
Izocarvonă 1512
Izocauren **1635**
Izocloven 1539
Izocolesterol 1728
Izocumarină **1812**
Izocumarine 849, 854, 1828, 1848
Izo-dextro-pimarinal **1662**
Izodigeranil **1693**
Izodihidro-carveol 1486
Izodiprenă 1508
Izodrimenină 1578
β-Izodumionă 1220
Izoeleuterină 1242
Izoemodină 1268
Izoengeletină 982
Izoeugenitină 1868
Izoeugenitol 1870
Izoeugenol 1328, 1350, **1907**
Izofilocladen (a şi b) **1631**, 1644
Izoflavane **1191**, 1192
Izoflavanone 976, 998
Izoflavone 889, 922
Izoflavonoli 889, 897
Izofloridozid 794
Izofraxidină 850
Izogenine **1020**
Izogentisină 841, 842, 848
Izoginkgetină **975**
Izogitoxigenină 1021
Izoguaiacină 1937
Izohalfordină 1836
Izohelenalină 1537, 1610
Izohesperidină 992
Izohumulone (I şi II) **1634**
Izoimperatorină 1836

Izoinozitol **777**
Izojuglonă 1246
Izolaricirezinol **1909**, 1924
Izolimonen 1478
Izolindera lactonă 1582
Izoliquiritigenină 1004
Izoliquiritină 1004
Izolupeol **1758**
Izomanidă 764
Izomelacacidină 886
Izomentol 1450
Izomentonă 1445, **1451**, 1496
Izomerie atropică 1178
Izomerie „ciclopseudo'' **1089**
Izomerie „neo-izo'' **1088**
Izomiristicină 1362
Izonitrozo-camfor 1463
Izoolivil 1909, 1924, 1936
Izoorientină 972
Izopetasină 1570
Izopigmacină 1796
Izopimpinelină 1836
Izopinan **1455**
Izopiperitenonă 1494
Izoplumericină **1896**
Izopren, **1440**, 1442
2-Izopropil-1,4-hexadienă **1468**
3-Izopropiliden-1-acetil-ciclopenta-5-enă 1404, **1496**
Izopropiliden-derivați 759, 771
Izopropiliden-tetraacetat de mezoinozitol 776
Izopropiliden-(—)-viburnitol 775
Izopropil-senevol 828
Izopsoralen 1830
Izopulegol 1445, 1486
Izopulegonă **1452**, 1496
Izoquercetrină 962
Izoquercitrină 1328
Izoramnetină 948, 950
Izoreineckhiagenină 1106
ε-Izorodomicinonă 1224, 1282
Izorozenonolactonă **1640**
Izorolerină 1860
Izorubijervină 1170, **1172**
Izorubijervozină **1172**
Izosacuranetină 899, 984, 990
Izosacuranină 978, 990
Izosacuranin-chalconă 978
Izosafrol 1362
Izosalipurpurol 1004
Izosalipurpurozid 1004
Izosarsasapogenină 1088, **1118**
Izoshehkanigenina 849, 852
Izoshehkanină 853
Izosteviol 1154
Izostilben 1329
Izotaxirezinol 1926
Izotenulină 1612
20-Izotirucalol 1724
Izotrifoliină 962
Izotujonă 1466, 1467
Izovalerianat al acidului α-hidroxi-izovalerianic 1434
Izoverbascozid 790
Izovitexină 895

Jacareubină 844
Jaceidină 950
Jaceină 950
Jasmonă 1404
Jasmonat de metil 1404
Jatamansonă 1570
Javanicină 1244
Jervină 1170, **1171**, 1172
Jesterină **812**, 815
Jimogenină 1106
Juglanină **1187**
Juglonă 811, **1219**, 1244
Junenol 1562
Junipal 1322
Junipen 1626
Juniper camfor 1562
Juniperol 1626

Kaempherol 1328
Kahveol 1633
Kaloponac-saponină A, 1146
Karakină 816, **818**, 821
Karanjină 950
Keiozid 950
Keracianină 872, 876, 877, 878
Kesoglicol 1535, 1596
Khusinol 1558
Khusol 1558
Kiganen 1554
Kiganol 1558
Kikokunetină 990
Kuromanină 877

Labdan-8α, 15-diol **1654**
Labd-8(20)-en-3 β, 15-diol **1654**
Lac de aluminiu 1222
Lacol 1350
Lactarazulenă **1533**, 1536, 1592
Lactaroviolină **1536**, 1598
Lactona acidului nemotinic 1308
Lactona acidului adisic 1808
Lactona acidului pulvinic 1896
Lactona acidului1-(3, 4, 5- trimetoxi-fenil)-3-oximetil-1,2, 3, 4-tetrahidro-naftalin-2-carboxilic 1926
Lactonă clitorică 1896
Lactonă izofoto-α-santonică 1527
Lactonă masoică **1896**
Lactone 849, 856, 1287, 1874

Lactone acetilenice 1308
Lactone cu azot 1904
Lactone diterpenoidice 1874
Lactone macrociclice 1902
Lactone sesquiterpenoidice **1526**, 1874
Lactucerol 1772
Lactucină 1537, 1612
Laminitol 772, **782**
Lanadigigenină 1050
Lanafoleină 1159
Lanafologenină 1158
Lanatozid A 1019, **1046**
Lanatozid B 1019, **1056**
Lanatozid C 1019, **1052**
Lanatozid D 1019, **1042**
Lanatozid (A, B, C, D) 1019
Lanatozid E 1054
Lanceol **1548**
Lanceolatină B 910
Lanceolatină, C 1006, **1808**
Lanceoletină 1004
Lanceclină 1004
Lanostadienol 1728
Lanosterol 1693, 1694, **1728**
Lantaden A **1758**
Lantaden B **1760**
Lapachenol **1860**
Lapachononă **1860**
Lapacol **1220**, 1246
Lapaconă α şi β 1220
Laricină 804
Laricirezinol **1909**, 1926, 1936
Latifolinină **1813**
Lavandulol 1472
Lavsonă 1220, 1246
Lecanoral 1212
Leconarină 1202
Ledienozid 1062
Ledol **1535**, 1596
Lemonol 1472
Leptine **1167**
Leptinidină 1167
Leptinine **1167**
Leptosidină 1008
Leptosină 1008
Leptospermonă 1550
Lespedină 936
Leucodrină **1896**
Leuco-antociani **885**
Leuco-antocianidine 871, **885**
Leuco-cianidină 890
Leuco-delfinidină 890
Leuco-fisetinidină 892
Leuco-melonă 1232
Leuco-pelargonidină 890
Leuco-peonidină 890
Leuco-robinetinidină 892
Leuco-tilină 1780
Levantenolidă (α şi β) **1684**
Levo-junenol 1562
Libocedrol 1350
Licareol 1472
Lichexantonă 840, 844
Licoricianină 877
Licotetroză 1168
Lignan J 1928
Lignani 862, 1187, 1289, 1329, **1907**
Lignine 1329, 1907
Ligustilidă **1896**
Ligustrină 806
Lilagenină 1106
Liligenină 1106
Limen 1521, **1544**
Limetină 1822
Limnantină 834
Limocitrină 950
Limocitrol 952
Limonen 1442, **1448**, 1456, 1476, 1478, 1964
Limonină 1694, **1728**, 1697
Linalool **1445**, 1472
Linalool-epoxid 1476
Linamarină 819
Linarigenină 902
Linarină 902
Linderalactonă 1582
Linderen 1596
Linderol 1512
Linderonă 1406
Linifolină A şi B 1612
Linocinamarină 792, 806
Lionirezinol 1916
Liovil 1928
Lipionă 1496, 1502
Liquiritigenină 992, 1004
Liquiritină 992
Liriodendrină 862, 867
Liriodendritol 772, **780**
Liriodenină 1232
Liriorezinol A, B şi C 862, 866
Lixoză 762
Lobarol **1210**
Loganetină 861
Loganină **861**
Lomatiol 1246
Lonchocarpină 1862
Longiborneol 1626
Longiciclenă **1543**, 1628
Longifolen **1541**, 1626
α-Longipinen **1628**

Longispinogenină 1148
Lotoflavină 910
Lotus-australină 819
Lotusină 816, 910
Lucidină 1223,1266
Lucidin-1-O-metil 1258
Lunarină 972
Lupan **1695**
Lupan-3β, 20-diol 1782
Luparon 1392
Lupeol 1782
Lupulonă **1654**
Lusitanicozid 806
Luteolină 870, 896, 910, 912
Luteolin 7-apiozo-glucozid 894
Luteolinidină 881
Luteolinidină-5-diglucozid 881
Luteolinidin-5-mono-glucozid 881
Luteolozid 912
Luteoschirină 1274
Lutexină 972
Lutonareină 972
Luvangetină **1846**
Luvigenină 1090

Maaliol 1526, **1564**
Macluraxantonă 844, **1870**
Maclurină 1406
Macroponă **1384**
Macrozamină 816, **821**
Magnolol 1350
Magogenină 1108
Mairină 1784
Maitenonă **1636**
Majudină 1832
Malacozid 1038
Malcolmiină 828
Malol **1766**
Malotoxină 1862
Maltază 788
Maltol 1851, **1852**
Malvidină 881
Malvină 881
Mammea-cumarină 1822
Mangiferină **848**
Mangină 848
Mangostină 844
Manidă 764
Manihotoxină 819
Maniladiol **1760**
Manită **763**
Manitan 764
Manitol 789, 758, 760, **763**, 764, 767
Manogenină 1090, **1108**
Manoheptitol 765, 766
Manoil-oxid 1666
Manool **1633**, 1656
Manoză 758, 764, 777, 778, 784
Manozidul acidului gliceric 798
Marasmină 1300
Marcogenină 1108
Mareină 979, 1006
Marelosină 1836
Marindinină 1890
Maritimeină 979, 1010
Maritimetină 978, 1010
Marmesină 854, **1838**
Marmesinină 855
Marmină 1824
Martecium-saponină 1118
Marubiină **1641**, 1686
Matairezinol **1909**, 1928, 1936
Metatabi-lactonă **1896**
Materii tanante 1174, 1194
Matezită **780**
Matricarianol 1300
Matricarină 1614
Matricină **1537**, 1612
Mauretinină 576
Maxima-substanţă A 932
Mecocianină 872, 878
Meconină 1898
Megacarpidină 1170
Megacarpină 1170
Melacacidină 886, 892
Melaleucol 1544
Melampirină **762**
Melanthigenină 1146
Meleină 1830
Meletină 960
Melilotină 1820
Melilotol 1820
Melilotozid 792, 806
Melisimplexină 952
Melisimplină 952
Meliternatină 952
Meliternină 952
Menta-$\Delta^{1,8}$-diena 1448
Menta-$\Delta^{2,8}$-dienă **1449**, 1478
Mentan 1448, 1478
Mentan cis 1442
p-Mentan-1,4-diol 1482
p-Mentan-4-ol, 1480
p-Mentan-8-ol, 1482
$\Delta^{3}(^{4})$-Mentenă 1449, **1478**
$\Delta^{4}(^{8})$-Mentenă **1478**
Δ^{1}-Mentenol-(4) **1451**
(±)-$\Delta^{3}(^{4})$ -Menten-5-onă 1449

Mento-furan 1808
Mentol **1450**, 1451, 1482
Mentonă 1445, 1450, **1451**, 1498
Meranzină 1824
Meratină 962
Mercaptani 1941, **1946**
Mercaptoacetonă 1327
Mesachinonă 1232
Mesopsină 1808
Metacroleină **1376**
Metagenină 1110
Metanal **1374**
Metanol **1330**
γ-Metasantonină **1527**
Mentencinină 992
Mentencinol 992
1-Metil-4-acetil-ciclohexenă-(1) 1406
p-Metil-acetofenonă 1406
7-O-Metil-alo-evodinol **1856**
Metil-amină 821
p-Metil-anisol 1364
Metil-antranilat de metil 1438
Metil-arbutină **791**, 798
5-Metil-5′-buta-1,3-dienil-2,2′-ditienil **1950**
2- și 3-Metil-butanol-1 1332
2-Metil-butil-senevol 830
Metil-chavicol 1364
Metil-ciclitoli 772
1-Metil-ciclohexan-3-ol 1340
1-Metil-ciclohexanonă 1406
3-Metil-ciclohexanonă 1406
17-Metil-ciclopentano-fenantren 1087
2-Metil-2-decen-1-al **1378**
Metil-emodină 1262
β-Metil-indol **1942**
Metilitol **782**
Metil-mezoinozitol 782
3-Metil-pentanol-1 1332
Metil-pirolină 1444
Metil-sciadopat 1682
Metil-scilitol 782
Metil-senevol 828
2-Metil-tetradeca-5,12-dienă 1294
2-Metil-tetradeca-6,12-dienă 1294
6-Metil-tetra-O-metil-quercetină 899
6-Metil-7,3′, 4′,-tri-O-metil-luteolină 900
Metil-vanilină **1382**
Metil-xantoxilină 1408
3,4′-Metilen-dioxi-karunjină 958
6-Metil-esculetină 852
Metil-eter al carvacrolului 1364
Metil-eter al timolului 1364
5-Metil-2-etil-piridină **1165**, 1171
Metil-eugenol 1364
7-O-Metil-evodionol 1858
Metil-β-fenetil-eter 1406
6-Metil-flavone 901
8-Metil-flavone 901
Metil-furfurol 1804
Metil-furoguaiacină 1938
O-Metil-genisteină 924
Metil-gingerol 1408
O-Metil-ginkgetină 975
β-Metil-D-glucozid 789
Metil-heptadienonă **1392**
2-Metil-3-hepten-6-ol 1338
2-Metil-2-hepten-6-onă **1392**
Metil-hidro-cotoină 1408
Metil-izoeugenol 1364
1-Metil-4-izopropenil-benzen 1296
1-Metil-4-izopropil-ciclohexan 1448
Metil-izopulegonă **1452**
Metil-juglonă 1246
6-Metil-luteolină 900
8-Metil-luteolină 900
α-Metil-manozid 788
Metil-mercaptan **1946**
2-Metil-3-metilen-heptenă-(5) 1294
2-Metil-6-metilen-10-p-tolil-2-undecen 1296
3-Metil-6-metoxi-8-hidroxi-3,4-dihidro-izocumarină 1830
1-O-Metil-mucoinozitol 781
α-Metil-naftalină 1524
6-Metil-naftochinonă 1246
8-Metil-2-nonen-1-al **1378**
Metil-orcinol 1198, 1199
O-Metil-pedicinină 1232
Metionol **1946**
Metisticină 1898
Metoxi-apigenină 914
Metoxi-apiină 914
Metoxi-aucuparină 1366
o-Metoxi-benzoat de metil 1436
6-Metoxi-benzoxazolonă 823
α-Metoxi-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolidă 1898
Metoxi-butină 992
p-Metoxi-carvacrol 1352
p-Metoxi-cinamat de etil 1436
p-Metoxi-cinamat de metil 1436
12-Metoxi-dihidro-costunolid 1582
Metoxi-dihidro-pinosilvină 1350
1-Metoxi-2,8-dihidroxi-3-metil-antrachinonă 1268
Metoxi-eugenol 1364
Metoxi-fenil-acetonă 1408
o-Metoxi-fenol 1348
p-Metoxi-fenol 1352
7-Metoxi-5-geranoxi-cumarină 1824
Metoxi-hidrochinonă 791
Metoxi-hidrochinonă-β-D-glucozid 791
3-Metoxi-5-hidroxi-stilben 1368
Metoxi-izoeugenol 1364
Metoxi-lobarol **1210**
3-Metoxi-metil-antranilat de metil 1438
2-Metoxi-naftochinonă 1246
6-Metoxi-paenol 1408

4-Metoxi-paracotoină 1814
4-Metoxi-salicilat de metil 1436
4-Metoxi-stilben 1370
p-Metoxi-timol 1352
5-Metoxi-p-toluchinonă 1236
p-Metoxi-toluen 1364
Metrosideren 1554
Mexicaniană 1614
Mexicanină A 1614
Mexicanină C 1537, **1614**
Mexicanină D **1537**, 1616
Mexicanină E și I 1614
Mexogenină 1110
Mezoeritrită **760**
Mezoeritritol 758, **760**, 761
Mezo-inozită **776**, 779
Mezo inozitol 768—772, 775, **776**, 777, 778, 782, 783, 784,
Mezo-inozoză 776
Micochrisonă 1248
Micoină 1900
Micomicină **1310**, 1327
Micoporfirină 1284
Microcefalină 1584
Milozid 1040
Mimuso-sapogenină 1126
Mioinozitol 769, 772, **776**
Mioporonă **1799**, 1804
Mircen **1442**, 1470, 1540
Mircenonă 1474
Miren **1644**
Miricadiol **1760**
Miricatină A 798
Miricetină 901, 954, 979
Miricitrină 954
Miricitrozid 954
Miristicină 1366
Mirobalane 1185
Mirozinază 824, 825, 826, 827
Mirtenal **1510**
Mirtenol 1462, 1508
Mirticolorină 964
Mirtilidină 882
Mirtilină a și b 880, 882
Mitilitol 772
Molisacacidină 888, 892
Monactină 1905
Monardeină 873, 883
Monardină 882
Monascină 1898
Monasco-flavină 1898
Monasco-rubină 1898
Monoacetil-gitoxigenină 1058
14-Monoanhidro-strofantidină 1042
Monobenzoil-salicină 800
Monoceto-purpnigenină 1162
Monocojato-cadmiu 1850
Monoglucide 785, 757, 758, 768, 770, 784, 1090, 1174,
Monoterpeni 1441, 1964
Monoterpeni aciclici 1442
Monoterpeni biciclici **1454**
Monoterpeni monociclici **1447**
Monoterpenoide **1441**, 1462, 1964, 1468
Monoterpenoide cu ciclu furanic **1447**
Monoterpenoide triciclice 1518
Monotropeină **859**
Monotropitină 804
Monotropitozid 804
Mora-saponină 1132
Morelină **1874**
Morină 954
Morindine **813**, 815
Morindonă 1266
Moslen 1480
Mubenină A și B 1134
Mubenină C 1146
Muciferal **1523**
Muciferol **1523**
Mucit **776**
Muco-inozitol 771, 773, 775, **781**
Multiflorenol 1728, **1762**
Multiflorină 938
Mumenină 934
Mundulonă 926
Munetonă 926
Muningină 926
Munjistină 1223, 1266
Mureină 823
Muropeptide 823
Musarozid 1068
Muscadinidină 883
Muscadinină 883
Muscarufină 811, 1232
Musenină **1130**, 1156
Musizină 1408
Mustaconă **1628**

Naftalină 1296
α-Naftochinonă 1217
Naftochinone 1218, 1219, 1238
β-Naftol 1356
Nafto-pironă 1851
Nalgiolaxină 1266
Nalgiovensină 1268
Narcisină 950
Naringenină 992, 994, 1004
Naringetol 992
Naringină 992
Naringozid 992
Nasunină 880
Negreteină 881
Nemotină 1291, 1308, 1318, 1326, 1327
Neobrasicină 836
Neodihidro-carveol 1486
Neofitadienă 1633
Neogitogenină 1110
Neogitostină 1056
Neogluco-brasicină 836

Neohelenalină **1537**, 1616
Neohesperidină 990
Neohesperidoză 894, 990
Neohidrangină 853
Neo-inozitol 770, 775, 777
Neo-intermedeol 1564
Neoironă α 1496
Neo-izomentol 1450
Neolinarină 914
Neomanogenină 1110
Neomentol 1450, 1482
Neomexogenină 1110
Neoplatimenină 1004, 1408
Neoquassină 1900
Neotanghiferină 1080
Neotenonă 1000
Neotigogenină 1110
Nepeta-lactonă 1900
(±)-Nepseudină 994
Neral (citral b) 1446, 1472
Neriifolină 1048
Nerol **1444**, 1472
Nerolidol 1469, **1521**, 1544
Ngaionă 1799, 1804
Nicotiflorină 936
Nidulină 1214
Nimbicetină 936
Nimbină 1728
Nimbiol 1630, **1656**
Nitogenină 1100
Nitril de 5-metil-sulfoxid-amilen (4) **1950**
Nitril de 4-metil-sulfoxid-buten-(3) **1950**
Nitrili 1940
Nitrili acetilenici, 1318
Nitrili cu sulf **1948**
1-Nitro-2-fenil-etan 1940
Nobiletină 914
Nodakenetină 854
Nodakenină 855
Nogiragenină 1112
Nologenină 1112
Nolonină 1112
Nomilină **1730**, 1697
n-Nonacosan, 1294
Nonactină **1905**
2,6-Nonadien-1-al, **1378**
2,6-Nonadien-1-ol 1338
n-Nonan 1292
Nonanal **1376**
1-Nonanol 1334
2-Nonanol 1334
2-Nonanonă **1390**
Nonenă-(1) 1294
1-Nonen-3-ol 1338
Nonilenă -(1) 1294
Nonilen-1-metil-cetonă **1392**
Nootcatină 1788, **1793**, 1796
Nootcatonă 1570
Nopinen **1458**, 1504
Nopinonă **1459**, 1510
Noranhidro-icaritină β, 942
Norcamfen, 1961
C-Nor-D-homopregnen-derivați 1162–1163
Norcetoagarofuran 1531
5-Norchelină 1866
Norechino-cistodienol 1730
Norkanugină 966
Noroxilină 906
Nortricicloeka-santalal 1468, 1520
Nuatigenină 1112
Nucină 1244
Nucleotide, 786, 816
Nudicaulidină 884
Nudicaulină 884

Obacunonă 1732
Obtusifolină 1268
Obtusifoliol 1730
Ocanină 979, 1006
Occidentalol 1564
Occidiol 1564
Occidol **1528**, 1564
Ochracină 1830
Ocimen 1442, **1443**, 1457, 1459, 1470
Ocimenonă 1474
n-Octacosan 1292
Octadecanal **1376**
Octadecan-1-ol 1334
Octanal **1376**
1-Octanol 1332
2-Octanol 1332
3-Octanol 1332
2-Octanonă **1392**
3-Octanonă **1392**
Octenă -(1) 1294
2-Octen-1-al **1376**
1-Octen-3-ol 1336
2-Octen-3-ol 1336
3-Octen-1-ol , 1336
Octilenă-1 1294
Octitoli 757, **766**
Octoli 757, **766**
Odisină 1308
Odorigenină B 1082
Odorobiozid-k 1082
Odorozid A, D, H 1048
Odorozid B 1082
Odorozid F 1046
Odorozid K 1084
Oenantetol 1302
Oenantetonă 1306
Oenantol **1374**
Oenantotoxină 1302, 1327
Ofioxilină 1248
Oleanan **1695**

Oleandrigenină 1058
Oleandrină 1058
L-Oleandroză 1017, 1032, 1159
Olean-13 (18)-en **1697**
Oleanol 1132
Oleocianină 878
Oleoperină, Oleuropeină 858, 861
Olitorizid 1076
Olivil 1908, 1909, 1930, 1936
Olmelină 926
Ombuină 954
Ombuozid 954
Onidină 881
Onină 881
Onocerină 1730
Onocerol 1693, 1695, **1730**
Onocol 1730
Ononetină 928
Ononină 928
Ononitol 772, **780**, 781
Oosporină 1236
Opianil 1898
Orcină (α și β) 1352
Orcinol 1198, 1199
Oridigină 1056
Orientină 972
Orientozid 972
Origanen 1506
Origanol 1488
Orobanchină 806
Orobanchozid 806
Orobol 928
Orobozid 928
Oroselol 1838
Oroselonă 1838
Oroxilină 914
Ortoden 1450, 1480, 1508
Osajaxantonă 1870
Osajina 928
Osiritrină 964
Osman 1450, 1480
Ostenol 852
Ostol 1824
Ostrutină 1824
Ostrutol 1838
Otobaină 1930
Ouabaigenină 1062
Ouabaină 1062
Oxalo-xantină 1234
Oxantronă 1221
1,3-Oxazolidin-2-tionă 825
Oxiaianină A 954
Oxiaianină B 956
Oxicoccianină 883
Oxi-javanicină 1244
Oxi-leucotină 1410
Oxindol, Oxime 1944
Oxi-peucedanină 1838
Oxizi terpenici 1454
3-Oxo-dodecanal **1388**
Oxo-matairezinol 1930

Padmacasteină 1000
Padmacastină 1000
Paenol 1408
Pajaneelină 806
Palastrină 1010
Palitantină 1410
Palmarină **1686**
Palustrol 1598
Panarină 1216
Panaxdiol 1148
Panax-saponină 1134
Pandamină, Panstrozid 1070
Para-aspidină 1372, 1410
Parafine 1292
Parietină 1262
Parigenină 1118
Partenină 1616
Parteniol 1535, 1598
Partenolidă **1530**, 1584
Paspalozid 912
β-Patchulenă **1628**
Patchulenonă 1600
Patuletină 956
Patulină 1900
Patulitrină 956
Pauliozid 1042
Paviină 853
Pectolinarigenină 914
Pectolinarină 914
Pedicelină 1006, 1410
Pedicină 1006, 1232, 1410
Pelargonidină 871, 882, 883
Pelargonină 882
Peltatină α și β 866, 1940
Peltoginol 892, **1191**
Peniciliopsină 1274
Pentaciclitoli 772, **774**
n-Pentacosan 1292
5,10-Pentadecadien-1-al, **1378**
n-Pentadecan 1292
Pentagaloil-glucoză 1184
Pentahidroxi-auronă 1010
Pentahidroxi-flavan 1188
Pentahidroxi-flavanonă 886
Pentahidroxi-stilben 1370
Penta-O-metil-quercetină 899
Pentanal **1374**
1-Pentanol 1330
2-Pentanonă **1392**
Pentenă-(2) 1290
Pentenil-senevol 832
Pentite **761**
Pentitoli 757, **761**, 768
Peonidină 883

Peonină, 883
Peonol, 1408
Perezonă, 1234, 1550
Peri-hidroxi-naftochinonă 1220
Perilacetonă 1804
Perilen 1447, **1804**
Perillanină 880
Periplocimarină 1064
Periplocină 1062
Periplocozid 1062
Periplogenină 1062, 1064
Perseită **765**
Perseitol 760, **765**, 766
Perseuloză 766
Persicarină 956
Persicarin-7-metil-eter 956
Persicosid 990
Peruvin 1338
Peruviol 1544
Peruvozid 1038
Petasalbină 1584
Petasină 1570
S-Petasină 1572
Petasitolidă A şi B 1584
S-Petasitolidă A şi B 1584
Petrostilben 1370
Petunidină 883, 884
Petunină 884
Peucedanină 1840
Peucenină 1870
Piceatanol 1192
Piceină 802
Piceol 1404
Piceozid 802
Picrocrocină 796
Picropodofilină 866, 1940
Picrosalvină **1641**
Pigmacină **1796**
Pilochinonă 1278
Pimantren 1630, **1631**, 1637, 1639
Pimpinelină 1840
Pinan 1443, **1455**, 1459
Pinantifidină 1538, 1584
Pinatină 1, 914
α-Pinen 1442, 1443, **1455**, 1462, 1465, 1504, 1964
β-Pinen 1442, 1455, **1458**, 1465, 1504, 1964
Pinită **780**
Pinitol 770, 772, **780**, 781, 782
Pinobancsină 994
Pinocamfeol 1510
Pinocamfonă 1512
Pinocarveol **1462**, 1510
Pinocarvonă 1512
Pinocembrină 994
Pinomiricetină 956
Pinonenă 1508
Pinopalustrină 1932
Pinoquercetină 958
Pinorezinol **1907**, 1932, 1936, 1939
Pinosilvină 1370
Pinostrobină 994
Pinselină 844
Piperitenonă 1498
Piperitenon-epoxid 1502
Piperitol **1451**, 1486
Piperitonă 1451, **1452**, 1498
Piperiton-epoxid (1,2) 1502
Piperonal **1382**
Piperonil-acroleină **1386**
Pirano-cumarine 1812, **1842**
Piretrosină **1530**,1586
Pirocatechină 1177, 1352
Pirogalol 1177, 1352
Pirol 1940, **1942**
Pirolatină 800
Pirolidină **1942**
Pirol-α-metil-cetonă **1944**
E-Piromicinonă 1282
γ-Piromicinonă 1224, 1280
Piromicinone 1224
α-Pironă 1798 **1812**
γ-Pironă 1798, **1848**, 1855
γ-Pirone **1848**
Platimenină 996
Plumbagină 1248
Plumericină 861, 1900
Plumierid **861**, 862
Podofilină 1937
Podofilotoxină 868, **1909**, 1936
Podototarină **1636**
Poliadenină 1168
Policladină 958
Policonină **812**, 815
Polifenol din ovăz 1354
Polifenoli 768, 784, 1174, 1176, 1328
Polifenoloxidază 1225
Poligalit **765**
Poligalitol 759, 760, **765**, 1184
Poliglucide 785
Polihidroxi-xantone **840**
Polioli **757**, 758
Polioli aciclici **757**, 767, 784
Polioli ciclici 757, **767**
Polistachozid 962
Polistichalbină **1394**
Polistichină 1224, **1396**
Polistichocitrină 1410
Polisulfuri 1941, **1948**
Pomiferină 928
Poncanetină 916
Poncerină 990
Pongaglabronă 916
Pongamol 1006, **1808**
Pongapină 958
Pontica epoxid 1304
Ponticină 810
Populină 791, 800
Populnetină 936

Populnină 938
Populozid 800
Prangenină 1840
Prangolarină 1840
Pratenseină 928
Pratol 916
Pratoletină 958
5α-Pregnan-3 β-ol-20-onă 1160
$\Delta^{5,6}$-Pregnen-3 β-ol-20-onă 1160
Primetină 916
Primol **1766**
Primula-genină A 1148
Primula-saponină 1148
Primulaverină 804
Primulidină 881
Primulină 882
Pirimulit **766**
Primverină 804, 814
Primveroză 791, 804, 812, 821, 841, 912
6-Primverozidul morindonei 815
1-β-Primverozidul pseudo-purpurinei 814
Primverozidul rubiadinei **813**, 815
Pristimerină **1762**
Proantociani **885**, 887
Proantocianidine 871, **885**, 887, 979
Procerină **1793**, 1797
Procerin-glicol 1793
Prochamazulenă 1590
Prochamazulenogen 1616
Procianidină 886, 887, 890
(+) și (—)-Prodelfinidină 890
(—)-Profisetinidină 888, 892
Progoitrină **825**, 827, 832
Propan 1290
Propanal **1374**
1-Propanol 1330
2-Propanol 1330
Propanonă 1390
Propantriol **759**
Propelargonidină 886, 890
Propeonidină 890
Propilenă 1290
1-Propil-guajacol 1350
n-Propil-mercaptan **1946**
Propionat de amil 1432
Propionat de octil 1432
Prorobinetinidină 888, 892
Proscilaridină A 1020, 1070
Protalnulină **1764**
Protoactinorhodină 1248
Protoanemonină 856
Protocosină 1372, 1410
Protocotoină 1410
Protogenină 1142
Protogentiogenină 860
Protoleucomelon 1432
Protoquercitol **774**
Prulaurasină 818, 820
Prunasină 817, 818, 819
Prunetină 930
Prunetol 924
Prunicină 872
Prunină 994
Prunitrină 930
Prunusetină 930
Pseudobaptigenină 930
Pseudobaptizină 930
Pseudogenine 1022
Pseudoindicani 858
Pseudoiononă 1446, 1453
Pseudoivalină 1171
Pseudojervină 1171
Pseudoneotigogenină **1167**
Pseudopinen 1504
Pseudopurpurină 1268
Pseudosapogenină 1088, 1089
Pseudostrofantidină 1022, 1023
Pseudotaraxasterol **1770**
Pseudoterpenoide 1441, 1514, 1799
Psoralen 1840
Psoralidină 1840
Pterocarpină **1192**
Pteroxilol 958
Pteroxilosină 958
Pudumetină 908
Pulchelină B și C 1616
Pulegonă **1452**, 1498
Pulegon-epoxid-(1,2) 1502
Punicină 882
Purenonă 842
Purpnigenină 1160
Purpnină 1161
Purprogenină 1162
Purpronină 1163
Purpura antică 822
Purpurea-glicozid A 1050
Purpurea-glicozid B 1058
Purpurină 1222, 1223, 1268
Purpurogalină 811, 1789
Purpurogenonă 1248
Purpuroxantină 1268

Quassină 1902
Quebrachită **780**
Quebrachitol 770, 772, **780**, 781
Quebracho-catechină **1190**, 1191
Quebracho-tanin **1193**
Querbracho-taninuri 1190, 1191
Quercetagetină 960
Quercetagetrină 960
Quercetină 894, 899, 901, 960, 962, 964, 979, 1193, 1012
Quercimetrină 964
Quercină **778**
Quercinită **778**
Quercitol 768, 772, 773, **774**

Quercitrină 964
Querciturонă 964
Quilajasaponină 1136

Rabarberonă 1268
Radicalisină 1276
Radicinină 1852
Rafanină 838
Ramnazină 966
Ramnegină 966
Ramnetină 966
Ramno-catartiină **812**, 815
Ramnocitrină 966
Ramno-glucoză 872
Ramno-xantină 814
L-Ramnoză 789, 812, 872, 1090, 1124
Ramnozidul acidului l-β-hidroxi-caprinic 796
Ramnozidul floretinei 808
Ranunculină 856
Rapanonă 1234
Raponticină 810
Rapontigenină 810
Ravenelină 844
Rășină asant 1960
Rășină benzoe 1297, **1960**
Rășină dammar, 1696, **1960**
Rășină de guajac 1440, 1908, **1960**
Rășină elemi 1960
Rășină galbanum 1960
Rășină gumigut 1904, 1962
Rășină mastix 1962
Rășină sandarac 1962
Rășini 849, 885, 1286, **1288**, 1960
Rășini fosile 1288
Rășini recente, 1288
Reacția Bornträger 1225
Reacția Keller-Kiliani **1025**
Reacția Legal 1023, **1025**, 1906
Reacția Raymond 1025
Reacția Rosenheim 1025
Reacția Schaltegger 1025
Regianină 1244
Reină 1270
Reineckiogenină 1114
Reinoutrină 962
Rengasină 1010, **1808**
Renghol 1354
Reocrisină 815
Reosmină 1182
Resveratrol 808, **1370**
Reten 1630, **1631**, 1637, 1639
Rezene 1289, 1964
Rezinoli 1289, 1328
Rheum-emodină 1260
Ribită **761**
Ribitol **761**
Riboză 762
Ricogenină 1114
Riconină 1114
Rimuen **1644**
Rinantină **859**
Robigenină 936
Robinetină 966, 1012
Robinină 894, 938
Robinoză 894
Rocogenină 1114
Rodea-sapogenină 1116
Rodexină A 1066
Rodexină B și C 1060
Rodinal 1445, **1472 1474**
Rodinol 1470
Rodomicină A 815, 1224
β-Rodomicinonă 815, 1224, 1270
Rodomirtoxină 1810
Rodozamină 812, 815
Roifolină 904
Roileanonă **1640**, 1664
Rosenololactonă **1686**
Rosenonolactonă **1640**, 1686
Rosenoxid 1447, **1804**
Roseopurpurină 1254
Rosinidină 884
Rosololactonă 1688
Roșu de cacao 1193
Roșu de catechină 1189
Roșu turcesc 1222
Rotenoide 1855
Rotlerină 1855, **1862**
Rotundifolonă 1502
Rubiadină 1223, 1270
Rubiadin -1-O-metil 1270
Rubijervină 1170, 1171, **1172**
Rubrobrasină 872, 878
Rubrofusarină 846, **1870**
Rubro-gliocladină 1234
Rubropunctatină 1902
Rubroschirină 1274
Rugulosină 1276
Ruscogenină 1116
Rutină 894, 964, 979, 1328
Rutinoză 792, 806, 894, 902, 906, 914, 940, 990
Ruvozid 1080

Sabatină **860**
Sabina-cetonă 1461
Sabinen 1460, **1461**, 1506
Sabinol 1466, **1467**, 1516
Sacuranetină 996
Sacuranină 996
Safrol 1366
Salicilat de metil 1436, 1440

Salicil-populină 791, 800
Salicil-populozid 800
Salicină 791, 800
Salicozid 800
Salinigrină 802
Salipurpurol 992
Salipurpurozid 994
Salirepozid 800
Salven 1506
Salvianină 873, 883
Salvin 1480
Salvinină 882
Samaderină B **1688**
Samaderină C **1688**
Sambucină 878
Sambunigrină 819
Samidină **1846**
Samină, **1938**
Samogenină 1114
Sandaracopimara dienă **1644**
Sandaracopimaradien 3β, 18-diol **1656**
Sandaracopimaradien -3β-ol, **1656**
Sandaracopimaradien -3-onă, **1658**
Sandaracopinarinol 1658
Santalen (α şi β), 1525, **1560**
Santalol (α şi β), 1526, **1564**
Santenă **1461**, 1506
Santenol **1463**, 1465, 1514
3-Santenolidă **1530**
Santenonă 1465, 1514
Santol 930
Santolinenona (α şi β), 1498
Santonină (α), **1526**, 1586
Santonină (β), 1528, 1586
Santonină (ψ), 1528, 1586
Sapindus-saponină 1146
Sapogenină 1086, 1089
Sapogenine steroidice 1090, 1156
Saponaretină 895
Saponarină 895, 972
Saponine 1013, 1024, **1025**, 1126, 1132, 1156
Saponine steroidice 1024, **1086**
Saponine triterpenoide **1124**
Sarcostină 1157, 1162
Sargenozid 1066
Sarmentocimarină 1066
Sarmentogenină 1064, 1066
D-Sarmentoză, 1017, 1030, 1032, 1042, 1044
Sarmentozid A 1068
Sarmentozid E 1068
Sarmentozigenină A 1068
Sarmentozigenină E 1068
Sarmutogenină 1068
Sarmutozid 1070
Sarnovidă 1066
Sarsasapogenină 1088, **1118**, 1156
Sarsasaponină 1118
Săruri de azuleniu 1532
Săruri de flaviliu 871, 874, 898
Săruri de piriliu 871
Sarverogenină 1070
Sarverozid 1070
Saussurea-lactonă 1529
Savinină 1932
Scabiolid 1586
Scatol 1940, **1942**
k-schimagnină 1138
k-schimanol 1138
Schimiol **1762**
Schimionă **1764**
Schinol 1732
Schinonă 1732
Schiononă 1732
Schirină 1276
Schizandrină **1939**
Schizandrol **1939**
Sciadină **1690**
Sciadopitisină **975**
Scilaren A 1020, 1070
Scilarenină 1020, 1070
Scilaridină 1024
Sciliglaucozid 1024, 1072
Sciliglaucozidină 1072
Scilirozid 1072
Scilirozidină 1072
Scilită **778**
Scilitol, 769, 772, 775, 776, **778**
Scilo-inozitol **778**
Sciloinozitol-hexafosfat 779
Scilo-mezo-inozoză 770, 776, 778
Scilorioză 1020
Sclareol 1630, **1658**
Sclerotiarină 1234
Scoparină 968
Scoparol 968
Scoparozid 968
Scopoletină **852**, 1328, 1848
Scopolină 853, 1328
Scumpia 1184
Scutelareină 916
Scutelarină 916
Scutelarol 916
Scutelarozid 916
Seco-izolariciresinol 1932
Sedanolidă 1888, 1902
Sedo-heptitol α şi β 760, **766**
Sedoheptuloză 766
Şelac 1440, **1962**
Selină-4,7-diol 1566
Selinen (α şi β), 1525, **1560**
Selinenol 1562
Senegenină 1150
Senevoli 824, 825, 826, 1941
Senidină A şi B **813**, 815, 1223, 1276
Senită **780**
Senozid A şi B **813**, 815
Sequoită **781**
Sequoitol 772, **781**, 782

Sequojen 1296
Sericetină 968
Sesamină 1918, **1934**, 1936, 1938
Sesamol 1354, **1938**
Sesamolină 1934, **1938**
Sesangolină 1934, 1939
Seselină **1846**
Sesquibenihen 1554
Sesquibenihiol 1566
Sesquiterpeni 1441, 1523, 1525
Sesquiterpeni aciclici **1469**, 1544
Sesquiterpeni monociclici **1521**, 1544
Sesquiterpenoide **1469**
Sesquiterpenoide azulenice **1532**, 1590
Sesquiterpenoide biciclice și triciclice **1523**, 1552
Sesquiterpenoide monociclice 1522
Sferobiozid 924
Sferoforină 1204
Sfondină **1842**
Shekanină 930
Shekangenină 930
Shiconină 1238
Shisonină 877
Shogaol 1412
Sifulină **1872**
Sifulitol **765**
Sikkimotoxină 1934
Silicicolină 1914
Silvestren **1450**, 1461, 1462
Simarolidă 1902
Simplocosigenol 868, 1940
Simplocosin 869
Sinalbină **827**, 834
Sinapină 827
Sinigrină **824**, 826, 832, 1941
Sinodiosgenină 1100
Sinogenină 1072
Sinostrozid 1072
Sinozid 1072
Sioiu-aldehidă **1388**
Siringaresinol 868
Siringină **792**, 806, 881
Seringozid 806
Sirio-biozid 1074
Siriogenină 1074
Siriozid 1074
Sisaustricină **830**
Sisimbrină 828
β-Sitosteril-glucozid 1014, **1015**
γ-Sitosteril-glucozid **1015**
β-Sitosteril-glucuronid **1015**
Sitosterolină **1014**
β-Sitosterolină 1014
Skimetină 852
Skimină 853
Smilagenină 1088, **1118**, 1156
Smilonină 1118
Sobrerol 1455, 1458, 1486
Soforabiozid 924
Sofora-flavonolozid 938
Soforetină 960
Soforicol 924
Soforicozid 924
Soforină 964
Soforol 1000
Soforoză 894, 1154
Soianal **1388**
Soiasapogenol A 1150
Sciasapogenol B 1150
Soiasapogenol C 1152
Soiasapogenol D 1152
Soiasapogenol M_1 1152
Soiasapogenol M_2 1150
Soiasapogenol M_3 1152
Soiasapogenol M_4 1150
Scia-saponine 1150, 1152
Solacaulină 1166
Soladulcidină 1170
Soladulcidintetrozid 1170
Solamargină **1169**
α-Solamarină **1169**
Solanesol **1786**
Solangustidină 1170
Solangustină 1170
Solanidină **1165**, 1166, 1172
Solanină α, β și γ, **1165**, 1166, 1169
Solanionă 1244
Solaradixină 1169
Solasodamină **1169**
Solasodină 1167, **1169**, 1173
Solasonină **1169**
Solatrioză 1165, 1169
Solauricidină 1170
Solauricină 1170
Solavilină 1169
Somalină 1050
Soranjediol 1270
Sorbicilină 1412
Sorbicortol 1782
Sorbierită 763
Sorbită **764**
Sorbitol 758, 759, 760, 763, **764**, 765, 767
Sorboză 758, 765
α și β Sorigenină 856
α și β-Sorinină 857
Sotetsuflavonă 975
Sparasol **1199**
Spatulenol 1598
α-Spinasteril-glucozid **1015**
γ-Spinasteril-glucozid **1015**
Spinasterolină 1015
Spinulosină 1234
Spireină 802
Spireozid 964
Spirostan -3-ol, **1086**
Squalen **1692**, 1698
Stachen 1644
Stachenonă **1664**
Stellatogenină 1152, **1784**
Sterigmato-cistină 846, **1872**

Steroide 1013, 1090, 1157, 1440
Steviol **1154**
Steviozid **1154**
Stigmasteril-glucozid **1015**
Stigmasterol 1015
Stilben **1329**
Stilopsidină 1008
Stilopsină 1008
Stiracină 1436
Stiracită 764
Stiracitol 759, 760, 764
Stirax (rășină), 1962
Stiren 793, 1296
Stiron 1340
Strepsilină 1810
Streptamină **782**
Streptidină 782
Strofadogenină 1074
Streptomicină 782
Strobochrisină 918
Strobopinină 996
Strobozid 1042,
Strofadogenină 1074
Strofantibiază 1020
Strofantidină 1022, 1023, 1074, 1076, 1078
g-Strofantidină 1062
Strofantidol 1078
e-Strofantină 1062
g-Strofantină 1062
k-Strofantină 1074
k-Strofantină-β 1078
k-Strofantină-γ 1078
k-Strofantozid 1078
Strospezid 1058
Suberosină 1824
Substanțe antimitotice 862
Substanțe humice 862
Sudachitină 996
Sugiol **1658**
6-Sulfo-6-desoxi-glucoză 789
6-Sulfo-6-desoxi-α-D-glucozid 789
Sulfo-giliozil-gliceride 789
Sulfone 825, 826, 1941, **1948**
Sulforafan 836
L-Sulforafen 838
Sulfoxid-senevoli 825
Sulfoxizi 825, 826
Sulfoxizi acetilenici 1322
Sulfoxid-nitrili 1941
Sulfură de alil **1946**
Sulfură de carbon **1946**
Sulfură de altil **1946**
Sulfură de vinil **1946**
Sulfureină 1010
Sulfuretină 1010
Sulfuri 1941, **1946**
Sulocliină 1412
Svartziol 936
Sverchirină 846
Svertiamarină 858, **860**
Svertianol 846, **848**
Svertianolină **848**
Svertinină 846
Svietenină **1690**

Tadeonal 1572
Tagetiină 960
Tagetonă (I și II) 1474
Tailoronă 1162
L-Talometiloză 1017, 1068
Tamarixin-glicozid 970
Tambuletină 968
Tambulină 968
Tanacetonă 1468, 1518
Tananți 1174, 1196
Tanază 1185
Tangeretină 970
Tanghiferigenină 1080
Tanghinină 1080
Tanin chinezesc **1183**
Tanin sumach **1184**
Tanin turcesc **1183**
Taninuri 871, 875, 886, 1198, **1174**, 1194, 1195, 1196, 1964
Taninuri catechinice 871, 1175, 1177, **1192**
Taninuri condensate 1175, 1177, 1188, **1192**
Taninuri elagenice 1175
Taninuri galogenice 1175
Taninuri hidrolizabile 1174, **1177**
Tanshinonă I și II 1280
Tara-tanin **1186**
Taraxasterol 1772
Taraxeren 1693, 1698
Taraxerol **1762**
Taraxeronă **1764**
Tasmanonă 1412
Tauremisină 1588
Taxicatină ă 800
Taxifolină 886, 977, 996, 998
Taxinină 1412
Tectochinonă 1270
Tectochrisină 918
Tectogenină 918
Tectol 1862
Tectoridină 930
Tectorigenină 930
Telekină (I și II) 1588
Temisină 1588
Tenuiorină 1206
Tenulină 1537, 1616
Teogalină **1188**
Teracacidină 892
Terebenten 1455, 1504
Terebentină 1448, **1962**, 1964
Terebintonă 1732
Tereină 1412

Teresantalol **1468**, 1518
Ternatină 970
Terpeni 1286, **1440**
Terpeni superiori 1441
Terpenoide 786, 1124, 1287, **1440**, 1786
Terpin 1444, 1482
Terpin cis **1450**, 1457, 1482
Terpin trans 1482
α-Terpinen 1442, **1449**, 1454, 1480
β-Terpinen 1480
γ-Terpinen 1442, **1449**, 1480
Terpinenol **1451**, 1488
Terpinen-terpin 1482
α-Terpineol 1444, 1450, 1488
γ-Terpineol 1488
Terpinolen 1442, **1449**, 1480
α-Tertienil **1950**
Tetraacetat de mezo-inozitol 776
Tetracen-chinone 1217, 1224, 1280
Tetraciclitoli 768, **772**
Tetraciclosqualen **1693**
n-Tetracosan 1292
Tetradecanal **1376**
1-Tetradecanol 1334
Tetrahidro-canabinol-Δ^1-3,4-trans 1862
Tetrahidro-carvonă **1453**, 1500
Tetrahidro-desoxi-artemisină **1531**
Tetrahidro-furoguaiacină A și B **1938**
Tetrahidro-germacronă **1539**
Tetrahidro-helenalină **1537**
Tetrahidro-sapogenină 1087
Tetrahidro-saussurea-lactonă 1529
Tetrahidroxi-chinonă 769
Tetrahidroxi-flavonă 870, 897
3′, 4′, 5,8-Tetrahidroxi-flavonol 970
3′, 4′, 7,8-Tetrahidroxi-flavonol 970
3, 4, 5, 7-Tetrahidroxi-2-(sau 6)-metil-antrachinonă 1272
Tetrahidroxi-stilben 1370
1, 1, 4, 7-Tetrametil-fenalan 1639
1, 2, 5, 6-Tetrametil-naftalină 1639
Tetra-O-metil-quercetină 899
3, 4, 7, 8-Tetra-metoxi-flavanonă 998
Tetrarină **1182**
Tetrasulfură de dialil **1948**
Tetrite **760**
Tetritoli 757, **760**, 768
Tetrol-ditiol 777
Tetroli 757, **760**
Tetuină 906
Teveneriină 1080
Tevetigenină 1044
Tevetină A 1038
Tevetină B 1050
D și L-Tevetoză 1017, 1034, 1172
D-Tevetozid 1018
L-Tevetozid 1018
Thapsină 934
Thujină 964
Thumbergenă 1632
5-[Tienil-(2)]-pentadien-(1.3)′-carboxi-(1)-izobutil-amidă **1950**
Tigogenină 1091, **1120**, 1156
Tigonină 1091, 1120
Tiliadină **1762**
Tilirozid 938
Timochinonă 1236, 1500
Timohidrochinonă 1354, 1488
Timoilol 1354
Timol 1356
Tingenonă 1248
Tioalcooli, 1941, **1946**
Tioaldehidă propionică **1948**
Tioaldehide 1941, **1948**
Tiocianați 825, 826, **1948**
Tioeteri 825, 836, 1322, 1941, 1946
Tiofen acetilene **1322**, 1327, 1941
Tioglicozizi 786, **824**, 826
B-D-1 Tiogluco-piranoză 826
Tionină, Tioglucozidază 824
Tirosol 1340
Tirucaladienol 1734
Tirucalol 1734
Tisitol 1356
Tlantlancuaiină 930
Tocorogenină 1120
Todaculină 1826
Todalo-lactonă 1826
p-Tolil-metil-carbinol 1340
Tomatidină **1167**, 1168, 1169.
Tomatină 1167, **1168**
Torciol 1558
Toreial **1523**
Toreiol, **1523**, 1556
Toringină 906
Torulosal **1662**
Torulosol **1660**
Tosil 771
Totarol 1630, 1636, **1660**
Totarolonă **1660**
Toxafen 1965
Toxicodendrină 1356
Tramesanguină 1224, 1225
Transvalină 1070
Treită 760, **761**
Treitol 760, **761**
Trementonă 1810
Tremulonă 1734
Treoză 761
n-Triacontan 1294
Triandrină 796
Trichocarpină 804
Trichocarpinină 804
Triciclen 1457
Triciclovetivenă **1534**, 1592
Tricină 918
n-Tricosan 1292
2-Tridecanonă **1392**
2-Tridecen-1-al **1378**
Tridepside 1199, 1204

Trifolianol 1015
Trifoliină 938, 962
Trifolitină 936
6-Trihidroxi-auronă 1010
Trilarină 1100
Trilină 1102
1, 4, 4-Trimetil-bicilo(3,2,0)-hept-6-en-2-onă, **1453**
1, 1, 5-Trimetil-ciclohexanonă 1414
1, 1, 3-Trimetil-ciclopentan-4-onă 1414
1, 5, 6-Trimetil-naftalină 1641
1, 5, 5-Trimetil-norbern-2-en-7-onă **1453**
Trimetoxi-cumarină 1826
Trimetoxi-flavonă 918
Trinactină 1905
Trioli 757, **759**
Triptofan 1940
Trisaspidină **1373**
Trisdesaspidină **1373**
Trisulfură de dialil **1948**
Triterpeni 1441, **1692**, 1698
Triterpeni de tip α și β-amirinic 1124
Triterpeni de tip lupanic 1124, **1774**
Triterpeni de tip lupeolic 1124
Triterpeni de tip oleanic 1124
Triterpeni de tip ursanic 1124
Triterpenoide 1124, **1692**, 1964
Tritisporină 1272
Tritoli 757, **759**
Trochol 1780
Tropolonă **1786**, 1787
Tropolone 1287, 1533, **1786**
Troponă **1786**, 1787
Tsuga-lactonă 1912
Tsuga-rezinol 1912
Tuberidină 884
Tujan **1455**, 1460, 1506, 1516
Tujaplicină α, β și γ, **1791**, 1797
Tujaplicine 1788
Tujaplicinol β **1793**, 1795
Tujen 1460, **1461**, 1506
Tuionă (vezi tujonă)
Tujonă α și β 1453, 1466, **1467**, 1516, 1518
Tujopsen **1524**, 1556
Tujat de metil 1792
Tumbergenă **1646**
Turbegenină 1154
Turberogenină 1784
Turmerol **1548**
Turmeronă 1550
Tutină **1628**

Ubichinonă 1218
Ulei de anason 1954
Ulei de anetum 1954
Ulei de angelică 1954
Ulei de arnică 1954
Ulei de Basilicum 1954
Ulei de bergamot 1440, 1693, 1954
Ulei de calamus 1954
Ulei de canangă 1954
Ulei de cardamon 1954
Ulei de chimen 1448, 1453, 1954
Ulei de chimion 1954
Ulei de citronela 1407, 1443, 1444, 1446, 1954
Ulei de coceni de brad alb 1448
Ulei de cognac 1954
Ulei de coriandru 1954
Ulei de cubebă 1954
Ulei de cuișoare 1956
Ulei de dafin 1956
Ulei de estragon 1956
Ulei de eucalipt 1343, 1956
Ulei de fenchel 1956
Ulei de fusel 1799
Ulei de geraniu 1347, 1906
Ulei de iarba drumurilor 1956
Ulei de iasomie 1347, 1956
Ulei de ienupăr 1956
Ulei de jaleș 1956
Ulei de lămîie 1956
Ulei de lămîioară 1956
Ulei de levănțică 1440, 1459, 1956
Ulei de maiorean 1956
Ulei de mandarine 1956
Ulei de mentă 1450, 1451, 1958
Ulei de migdale amare 1958
Ulei de molură 1355
Ulei de mușcate 1958
Ulei de mușețel 1958
Ulei de neroli 1958
Ulei de nuci muscat 1958
Ulei de pelin 1958
Ulei de piper 1958
Ulei de portocale 1448
Ulei de portocale amare 1958
Ulei de portocale dulci 1958
Ulei de rosmarin 1958
Ulei de santal 1958
Ulei de sassafras 1958
Ulei de scorțișoară 1958
Ulei de sesam 1355, 1938
Ulei de țelină 1525, 1960
Ulei de terebentină 1286, 1289, 1450, 1458, 1459, 1960, 1964
Ulei de trandafiri 1290, 1906, 1960
Ulei de valeriană 1960
Ulei de viorele 1960
Ulei de zingiber 1960
Uleiuri eterice 849, **1286**
Uliginozină 882
Umbeliferonă **852**, 1848
Umbelipreninnă 1826
Umbelulonă 1466, **1468**, 1518
Umbilicină 794, 762
Umicină 1250

n-Undecan 1292
2-Undecanol **1334**
2-Undecanonă **1392**
1-Undecenil-3,4-metilendioxi-benzen 1366
1-Undecen-10-ol 1338
1-Undecen-10-onă **1392**
Urechitoxină 1060
Urezigenină 1082
Urezină 1082
Ursan **1695**
Ursonă 1693, **1766**
Urushină 1356
Urushiol 1356
Uscaridină **1734**, 1696
Uscarină 1696, **1736**, 1941
Uvaol 1772
Uzaridină 1082
Uzarigenină 1017, 1082
Uzarigenin-digitoxozid 1084
Uzarină 1084
Uzarozid 1084

Valdiviolidină **1529**
Valeranonă 1570
Valichozid 1050
Vanderozid 1064
Vanguerină 1138
Vanilină 1189, 1289, **1380**, 1936
Vanilozid 802
Varangină 972
Vedelo-lactonă 1902
Veleină 853
Venenatin 1026
Veraguensină 1934, **1937**
Veratramină 1170, **1171**, 1172
Veratrină 1171
Veratrobasină 1170, **1173**
Veratroil-salicină 798
Veratrol 1366
Veratrozină 1171
Verbascozid 790
Verbenalină **860**, 861
Verbenalol **861**
Verbenol 1455, 1458, **1510**
Verbenonă 1455, 1458, **1462**, **1512**
Verbesinol 1566
Verecundină 994
Vernadigenină 1074
Verodoxină 1054
Versicolorină 1272
Vescalagină **1187**
Vetivazulenă **1533**, 1534, 1536
Vetivonă (α şi β) 1536, 1600
Vibo-quercitol **774**
Viburnitol 772, **774**, 775, 777
Vicanicină 1214
Vicianină 820
Vidren 1556
Vidrol 1598
Vidrol-epoxid **1630**
Vilangină 1225, 1238
Vinil-benzen, 1296
Vinil-fenol 793
Vinterină **1529**
Violanină 880
Violaquercitrină 964
Violutozid 804
Viridiflorol **1535**, 1598
Visamină **1866**
Visaminol 1872
Viscol β 1782
Visnadină **1842**
Visnagină 858, **1872**
Vitamină A 1633
Vitamină C 974, 767
Vitamină K 1218 1225
Vitamină P 871
Vitexină **895**, 972
Vitexin-ramnozid 972
Vitină 1132
Vogonină 920
Volemit **766**
Volemitol 760, **766**
Volucrisporină 1236
Vulgarină 1588

Xantatină 1537, 1618
Xantiletină **1846**
Xantinină 1537, 1618
Xantogalină 1826
Xantohumol 1008
Xantomierol 920
Xantonă **840**
Xantone 786, **840**, 849
Xantoperol 1660
Xantopurpurină 1268
Xantoramnină 966
Xantosteinonă 1414
Xantotoxină **1842**
Xantotoxol **1842**
Xantoxiletină **1842**
Xantoxilină 1414
Xilindeină 1830
Xiloză 812, 872, 758, 1090, 1124
β-D-Xilozidul acidului nemotinic 798
Xilozid 865, 869
Xysmalogenină 1084
Xysmalorină 1084

Yacarol 1470
Yamogenină 1090, **1122**
Yonogenină 1122

Yucagenină 1090, **1122**
Yucanină **1122**, 1124

Zahăr de ghindă **774**
Zaharoză 763, 782
Zapotină 920
Zapotinină 920
Zeorină 1784
Zerumbonă 1540, **1630**
Zierazulenă **1533**, 1536
Zierină 820
Zieronă 1536, 1600
Zingeronă 1414
Zingiberen 1522, **1546**
Zingiberol **1526**
Zozimină 1826

Redactor responsabil: HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: VICTORIA TRICULESCU

---

*Dat la cules 17.12.1964. Bun de tipar 22.12.1965. Apărut 1965.
Tiraj 2850. Hîrtie tip I. A de 75 g/m^2 700×1000. Coli editoriale 71,29. Coli de tipar 79.+1 planşe tipo
C.Z. pentru bibliotecile mari 581.19. C.Z. pentru bibliotecile mici 577.1:58*

Întreprinderea poligrafică ,,Informaţia'' str. Brezoianu 23–25
Bucureşti, comanda nr. 5164